

كلية التربية النوعيـــة

قسم الإقتصاد المنزلى

محاضرات فى

الكيميــــــاء الحيويــــــة

لطالبات الصف الأول

إعـــداد

الأستاذ الدكتور

صلاح مصطفى محمود سعد

أستاذ الكيمياء

ووكيل كلية الزراعة لشئون التعليم والطلاب

٢٠٠٨/٢٠٠٧

الباب الأول

الكربوهيدرات Carbohydrates

مقدمة Introduction

تتكون الكربوهيدرات فى النبات بعملية التمثيل الضوئى وهى تمثل فى كثير من الحالات أكثر من ٧٥ ٪ من وزن النبات الجاف وللكربوهيدرات أهمية عديدة سواء من الناحية الحيوية أو من الناحية الصناعية حيث أنها تعتبر مصدرا للطاقة لجميع الكائنات الحية كما أن بعضها يشترك مع البروتينات فى بناء الأحماض النووية ذات الأهمية البيولوجية العظيمة أما السليلوز والهيميسليلوز فهى تكون جدار الخلية وتعتبر دعامة للنبات كما أن الكربوهيدرات تدخل فى تركيب بعض الفيتامينات مثل فيتامين B_2 وكذلك بعض الهرمونات .

أما من الناحية الصناعية ففائدة الكربوهيدرات غير محدودة فنجد أن النشا ومشتقاته تستعمل فى كثير من صناعات الأغذية والأقمشة وكذلك السليلوز مشتقاته يصنع منه الحرير الصناعى والألياف الصناعية وكذلك مشتق الكربوكسى ميثايل سليلوز الذى يستخدم فى مجالات الطب والصناعة وخاصة مجال البترول .

مما سبق يتضح أن النباتات هى المصدر الرئيسى للكربوهيدرات أما الحيوان فتوجد بنسبة بسيطة فى الكبد (جليكوجين) وفى الدم الذى يحتوى على حوالى ٦٠ – ٩٠ ملليجرام سكر جلوكوز فى الأحوال الطبيعية وذلك لكل ١٠٠ ملليلتر دم .

تعريف الكربوهيدرات :

تطلق كلمة كربوهيدرات Carbohydrates على جميع السكريات الأحادية والثنائية حتى العديدة . وهذه الكلمة مشتقة من الفرنسية Hydrate de Carbon أى الكربون المرتبط بالماء حيث وجد فى ذلك الوقت أن الكثير من الكربوهيدرات تحتوى على عناصر الأيدروجين والأكسوجين بنسبة وجودها فى الماء فاعتقد أن الأيدروجين يتحد مع الأكسوجين لتكوين ماء ويرتبط هذا الأخير مع كربون لتكوين الجلوكوز $C_6 (H_2O)_6$ ولكن وجد بعد ذلك أن حامض الخليك و اللاكتيك وكثير من المركبات العضوية الأخرى تحتوى على الأكسوجين وأيدروجين بنسبة وجودها فى الماء ولا تزال كلمة كربوهيدرات تدل على المركبات العضوية عديدة الهيدروكسيل Polyhydroxyl والتى تختزل فهلنج قبل أو بعد التحليل المائى لها.

وعلى ذلك تعرف الكربوهيدرات كيميائيا بأنها الدهيدات أو كيتونات كحولية عديدة الهيدروكسيل أو المركبات التى تعطى هذا النوع من الألدهيدات أو الكيتونات بالتحليل المائى .

تقسيم الكربوهيدرات

يمكن تقسيم المواد الكربوهيدراتية إلى ثلاثة أقسام رئيسية وذلك تبعا للوزن الجزيئى أو درجة تجمعها .

١ - <u>السكريات الأحادية</u> Monosaccharides

وهى مركبات الدهيدية أو كيتونية عديدة الهيدروكسيل Polyhydroxy aldehydes or polyhydroxy ketones لا تعطى مركبات أبسط منها بالتحليل المائى . وقد إتفق معظم العلماء على إعتبار أن السكر الأحادى يحتوى على الأقل على ثلاثة ذرات كربون فى الجزئ - ويعتبر لذلك الجلسرالدهيد وثنائى هيدروكسى الأسيتون أبسط السكرات .

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ C = O \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} CHO \\ | \\ H - C - OH \\ | \\ CH_2O \end{array}$$

Dihydroxyacetone　　　　D - glyceraldhyde

والسكرات المحتوية على ٣ ذرات كربون تعرف بالـ Trioses

والسكرات المحتوية على ٤ ذرات كربون تعرف بالـ Tetroses

والسكرات المحتوية على ٥ ذرات كربون تعرف بالـ Pentoses

والسكرات المحتوية على ٦ ذرات كربون تعرف بالـ Hexoses

والسكرات المحتوية على ٧ ذرات كربون تعرف بالـ Heptoses

وقد يحتوى السكر الأحادى على مجموعة الدهيدية فيضاف مثلا لكلمة هكسوز المقطع Aldo فتسمى السكرات المحتوية على ٦ ذرات كربون وتشمل مجموعة الدهيدية بالـ Aldohexoses أما السكرات المحتوية على ٦ ذرات كربون وتشمل مجموعة كيتونية فتعرف بصفة عامة بالـ Ketohexoses٠٠٠٠إلخ

٢ – السكرات الأوليجو Oligosaccharides

تتكون من تكثيف وحدتين أو أكثر من السكرات الأحادية مع فقد عدد من جزيئات الماء يقل بمقدار واحد من عدد الوحدات السكريدية المتكثفة وأغلب الأوليجو سكريدات المنتشرة فى الطبيعة ناتجة من تكثيف السكريدات الأحادية السداسية ويتراوح عدد الوحدات فيها من ٢ – ١٠ وحدة بنائية .

٣ – السكريات العديدة Polysaccharides

وهى المركبات التى يعطى الجزئ الواحد منها عند تحليله مائيا أكثر من ١٠ جزيئات من السكر الأحادى وهذه المجموعة من السكرات تتميز بأنها شحيحة أو

عديمة الذوبان فى الماء أو الكحول أو تكون محاليل غروية فى الماء الساخن مثل النشا – الجليكوجين والسليلوز .

وتقسم السكرات العديدة إلى عدة أقسام تبعا لتركيبها الكيميائى أو لمصدرها الطبيعى .

أولا : السكرات الأحادية Monosaccharides

السكرات الأحادية هى أبسط وحدة بنائية فى المواد الكربوهيدراتية ولا تقبل التحليل المائى لأبسط منها وفى تسميتها ينتهى إسم السكر بالمقطع (ose -) مثل الجلوكوز Glucose – المانوز Mannose – زيلوز Xylose – أرابينوز Arabinose .

وتقسم السكريات الأحادية تبعا لعدد ذرات الكربون فى جزيئاتها كما سبق ذكره فإذا كانت الدهيدية يطلق عليها Aldo أو كيتونية فيضاف المقطع Keto قبل إسم السكر مثال : Ketotriose , Aldotriose والأسماء الشائعة للكيتوزات فإنها تتكون عن طريق إدخال المقطع Ulose فى نهاية إسم السكر بدلا من Ose فيقال Heptulose , Hexulose , Pentulose للسكريات التى تحتوى على عدد ذرات كربون ٥ ، ٦ ، ٧ على التوالى . كما أن السكريات الأحادية تقسم على حسب وضع مجموعة الـ OH – الموجودة على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكحول الأولى على يمين أو يسار مجموعة الكحول الأول .

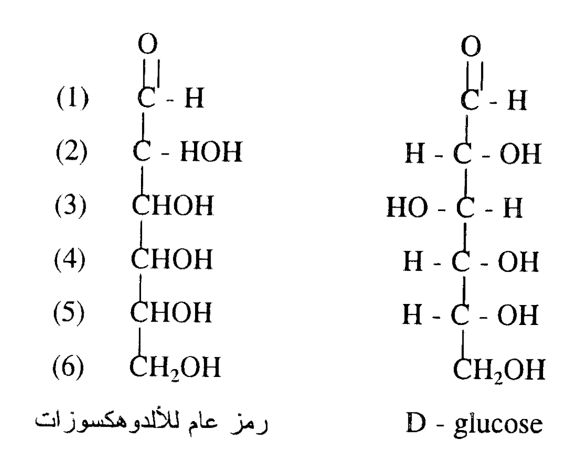
كما سيأتى ذكره خلال مناقشتنا للبناء الكيميائى للسكريات الأحادية .

أ – البناء الكيميائى للسكريات الأحادية :

تشترك السكريات الأحادية جميعا فى إحتوائها على نوع وعدد واحد من العناصر (كربون – أيدروجين – أكسوجين) وفى إتصال ذرات الكربون ببعضها

فى الجزئ ولذلك فإنها تشترك جميعا فى الرمز الجزيئى الذى يبين عدد ونوع كل الذرات فى الجزئ وكذلك الرمز البنائى الذى يبين كيفية إتصال جميع ذرات العناصر ببعضها فى الجزئ .

وتختلف السكرات الأحادية فيما بينها فى كيفية ترتيب وتوزيع الذرات أو المجاميع حول ذرات الكربون المتصلة ببعضها أو ما يعبر عنه بالتوزيع الفراغىوتبعا لذلك توجد ذرات كربون غير متناسقة بالجزئ وهذا ما يعبر عنه بالتشابه الضوئى حيث تشترك بعض السكريات فى تركيبها الكيماوى وتفاعلتها الكيماوية ولكنها تختلف فى بعض الخواص مثل سرعة تفاعلاتها وإتجاه ومقدار تحويلها للضوء المستقطب ولتوضيح الإختلاف بين البناء الكيماوى والتوزيع الفراغى حول ذرة الكربون تعطى كل ذرة كربون رقم يدل على موضعها فى السلسلة الكربونية بحيث تأخذ الذرة الأولى رقم (١) ثم يلاحظ إ ختلاف فى توزيع الذرات والمجاميع الفعالة حول ذرات الكربون كما فى الرموز التالية :



ب – التشابه الضوئى للسكريات _ Optical isomerism of sugars

إذا نظرنا للسكريات الأحادية سنجد أنه يوجد ١٦ سكر يشتركون فى الرمز الجزيئى $C_6H_{12}O_6$ والرمز البنائى الخاص بها يحتوى على أربع ذرات كربون غير متماثله وتختلف هذه السكريات فيما بينها فىالتوزيع الفراغى للذرات حول ذرة الكربون . ومن هذه السكريات سكر الجلوكوز والمانوز والجولوز والأيدوز والشكل التالى يبين التوزيع الفراغى لبعض السكريات الأحادية السداسية.

D - Mannose	D - Idose	D - Glucose	D- Allose
CHO	CHO	CHO	CHO
HO - C - H	HO - C - H	H - C - OH	H - C - OH
HO - C - H	H - C - OH	HO - C - H	H - C - OH
H - C - OH	HO - C - H	H - C - OH	H - C - OH
H - C - OH	H - C - OH	H - C - OH	H - C - OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

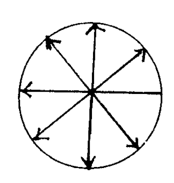
ويطلق على أى سكرين لهما نفس الوزن الجزيئى والإختلاف فقط فى توزيع مجموعات الهيدروكسيل وذرات الهيدروجين فى الفراغ حول ذرات الكربون الغير متماثلـه بـالإصطلاح الداياستريوازوميرات Diastereisomers فمثلا سكر الجلوكوز أو المانوز أو الألوز وأى سكر أخر من السكريات الخمسة عشر المشابهه لـه يطلق عليهم داي استريوايزومير وهناك تشابه كبير بين هذه المشابهات فى الخواص الكيميائية والتباين يكون واضحا فى الخواص الطبيعية مثل درجة الإنصهار والدوران الضوئى .

من المناقشة السابقة أصبح واضحا لابد من إلقاء الضوء على ماهية الضوء المستقطب وكيفية الحصول عليه وكذلك على ذرات الكربون الغير متماثلة والمركبات النشطة ضوئيا ٠٠٠٠٠ إلخ .

ماهو الضوء المستقطب ؟

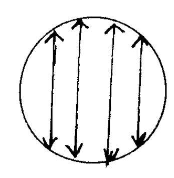
إذا إعتبرنا أن الضوء العادى عبارة عن موجات Waves فإن هذه الموجات تتردد عموديا إلى أعلى وإلى أسفل خط إنتشار الضوء . ولكن هذا التردد يتم بمستويات لا نهائية تمر جميعها بخط إنتشار الضوء . ولكن فى الضوء المستقطب تتردد الموجات الضوئية فى مستوى واحد فقط (وليست فى مستويات لا نهائية) يمر أيضا بخط إنتشار الضوء وتختفى المستويات الأخرى لإنتشار الضوء.

ويتم تحويل الضوء العادى إلى الضوء المستقطب بواسطة منشور نيكول وهو بللورة من كربونات الكالسيوم . وهناك جهاز يمكن بمقتضاه تحويل الضوء العادى إلى ضوء مستقطب ثم قياس مدى إنحراف الضوء المستقطب بتأثير مادة ما ويسمى هذا الجهاز البولاريميتر Polarimeter .



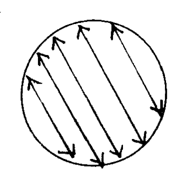
Ordinary light waves vibrating in all directions

ضوء عادى



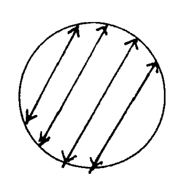
Plane polarised light

ضوء مستقطب



Plane rotated to the left

الدوران إلى اليسار

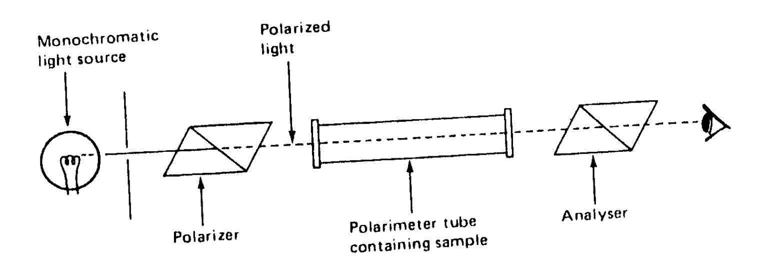


Plane rotated to the right

الدوران إلى اليمين

ويتم قياس درجة التحويل الضوئى للضوء المستقطب بما يعرف بدرجة التحويل الضوئى النوعى Specific rotation كما فى المعادلة التالية :

$$(\alpha)_D^T = \frac{\alpha \text{ abserved}}{L \times C}$$



The essential features of a polarimeter

شكل توضيحى للبولاريميتر

حيث : $(\alpha)_D^T$ هى درجة التحويل الضوئى النوعــى مقدرة علـى درجـة حـرارة t ويستخدم فيها ضوء الصوديوم الذى طول موجته $5893\ A^0$.

α obs. = درجة التحويل الضوئى المشاهد من من خلال جهاز البولاريميتر

L = طول الأنبوبة بـالمحلول المـراد قيـاس درجـة التحويـل الضوئـى لـه بالديسيميتر .

C = تركيز المادة بالجرام / المييلليتر .

وتختلف قيمة $(\alpha)_D^T$ بإختلاف المذيب المستخدم ولذلك يلزم ذكر المذيـب المسـتخدم . فـإذا سـقط شـعاع مـن الضـوء المسـتقطب علـى مـادة مـا ولـم يسـبب أى إنحراف يمينا أو يسارا تسمى هذه المادة بأنها مادة غير نشطة ضوئيا .

وإذا سقط شعاع الضوء المستقطب على المادة وسبب إنحرافها يمينا أويســارا تسمى بأنها نشطة ضوئيا Optically active فإذا كان إنحراف الضوء المسـتقطب إلى اليمين (فى إتجاه عقارب الساعة) فتســمى المـادة dextro rotatory ويرمـز لها بالعلامة (+) وإذا كانت المادة تؤدى إلى إنحراف الضوء المستقطب إلى اليســار

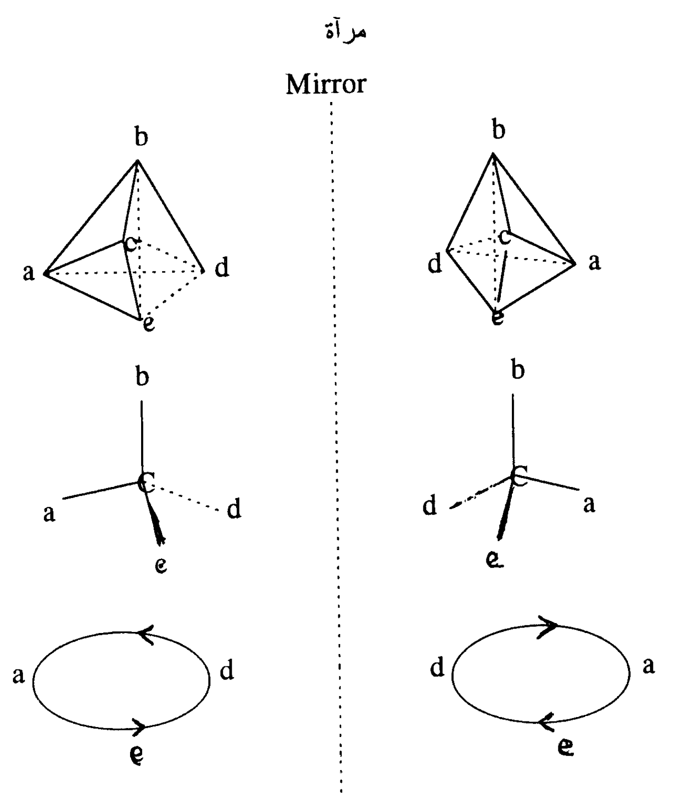
(عكس إتجاه عقارب الساعة) فتسمى المادة Laevo rotatory ويرمز لها بالعلامة (-) . أما مقدار الإنحراف يمينا أو شمالا فيمكن معرفته من جهاز البولاريميتر .

إكتشاف المشابهات الضوئية

أول من أشار إلى النشاط الضوئى لبعض المركبات كان عالم الطبيعة الفرنسى Jean Baptiste عام ١٨١٥ . وفى عام ١٨٤٨ وجد باستير فى فرنسا أن طرطرات الصوديوم والأمونيوم غير النشطة ضوئيا تتكون من نوعين من البللورات وكل نوع من هذه البللورات صورة مرأوية للأخرى . وقد إستطاع أن يفصل نوعى البللورات المختلفين عن بعضهما وسمى البللورات الأولى right handed crystals والأخرى left handed crystals وعند إذابة هذه البللورات فى الماء وجد أن كل منها نشطة ضوئيا فالأولى تحول الضوء لليمين والأخرى تحول الضوء المستقطب لليسار بنفس الدرجة ونتيجة لأن التحويل الضوئى يظهر بعد الإذابة فى الماء فقد فسر باستير ذلك على أن الجزيئات نفسها وليست البللورات هى المسؤلة عن التحويل الضوئى . وقد فسر ذلك أن الجزيئات الأولى هى صورة فى المرآة للجزيئات الثانية (مثلها مثل البللورات الناتجة منها) وقد أوضح باستير أن نوعى الجزيئات الناتجة متشابهين فى كل الخواص الطبيعية والكيماوية عدا التحويل الضوئى للضوء المستقطب .

وفى عام ١٨٧٤ إستطاع فانت هوف Le Bel & Vant Hoff أن يوضحا تلك الظاهرة على أساس أن ذرة الكربون لابد وأن توجد فى شكل هرم رباعى Tetrahedral وأن ذرة الكربون توجد فى منتصف هذا الهرم وأن التكافؤات الأربعة مختلفة عن بعضها فلابد أن ينشأ صورتين للمركب الواحد أحدهما صورة مرآة للأخرى كما يتضح فى الرسم التالى . ومن الرسم يتضح أن الصورتين الناتجتين فى هذه الحالة لا يمكن أن ينطبقا على بعضهما

not superimpossible وتسمى الصورتان Enantiomers أحدهما يشار إليها (+) وهى التى تحول الضوء المستقطب لليمين والأخرى (−) التى تحول الضوء المستقطب لليسار . وقد أطلق على ذرة الكربون التى تختلف فى تكافؤتها الأربعة ذرة كربون غير متماثلة Asymmetric carbon atom .

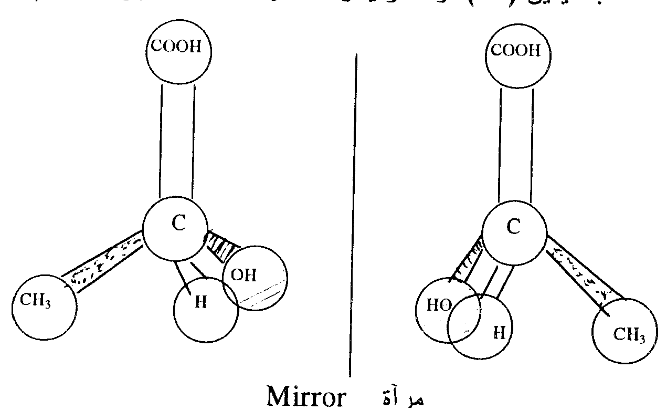


The asymmetric carbon atom offers two space models .

وفى عام ١٩٦٤ أطلق كل من Cahn Ingold مصطلح Chiarl علـى المركبـات التـى لا تنطبـق علـى صورتهـا فـى المـرآة وبذلـك يوجـد Enantiomer وتكون نشطة ضوئيا .

ومما هو جدير بالذكر أن أول من أطلق مصطلح Chiral كان العالم اللـورد كيلفن Kelvin سنة ١٨٩٣ ولكن كان يستعمل فى أغراض أخرى والمركبـات مـن نوع Achiral هى التى تنطبق على صورتها فى المرآة وتكون غير نشطة ضوئيـا. ومعظـم المركبـات التـى مـن نـوع Chiral (وليـس كلهـا) تحتـوى علـى Chiral center وهى ذرة كربون تختلف فى تكافؤاتها الأربعـة . كمـا أن معظـم وليس كـل الجزيئات المحتوية على Chiral center تكون من نوع Chiral .

وعموما فإن الجزيئات العضوية التى لا يمكن أن يكون لهـا مسـتوى أو خـط أو نقطة تماثل Plane or center of Symmetry تكـون نشـطة ضوئيـا وتكـون من النوع Chiral ويوضح الرمز التالى شكل حمض اللاكتيك Lactic وكيـف أنـه يحتـوى علـى Chiral center كمـا أنـه يحتـوى علـى صورتيـن كـل منهمـا مـرآة للأخرى . أى أن لحمض اللاكتيك مشابهين Enantiomer أحدهمـا يحـول الضـوء المستقطب لليمين (+) والأخر يحول الضوء المستقطب إلى اليسار (−) .



Mirror مرآة

التوزيع النسبى للمركبات النشطة ضوئيا

١ - مركبات تحتوى على ذرة كربون واحدة غير متناسقة :

كان لابد من إيجاد وسيلة للتعبير عن وكتابة التوزيع الفراغى للمركبات النشطة ضوئيا . ولذلك فقد إتخذ أميل فيشر سنة ١٨٥٢ - سنة ١٩١٢ رمز الجليسرالدهيد كأساس لتسمية باقى المركبات . ففى المركب (+) جليسرالدهيد أعطى التركيب I وسمى D (+) glyceraldehyde والمركب (-) جليسرالدهيد أعطى التركيب II وسمى L (-) glyceraldehyd .

II	I
CHO	CHO
HO - C - H	H - C - OH
CH_2 OH	CH_2OH

ويتضح من هذا أنه إذا كتب الرمز بحيث تكون ذرة الكربون الأكثر أكسدة إلى أعلى والأقل إلى أسفل فإذا كانت المجموعة Cl - , OH - , NH_2 - إلى اليمين أعطى المركب D وإذا كانت المجموعات لليسار أعطى المركب الرمز L وعلى ذلك يكتب حمض اللاكتيك كما يلى :

D (-) Lactic	مرآة	L (+) Lactic
COOH		COOH
H - C - OH		HO - C -H
CH_3		CH_3

ويجب أن نذكر أن لا علاقة إطلاقا بين D , L من ناحية وبين التحويل الضوئى (+) و (−) من ناحية أخرى . كما وضع فيشر نموذج لكتابة مثل هذه الرموز يسمى بإسم نموذج فيشر .

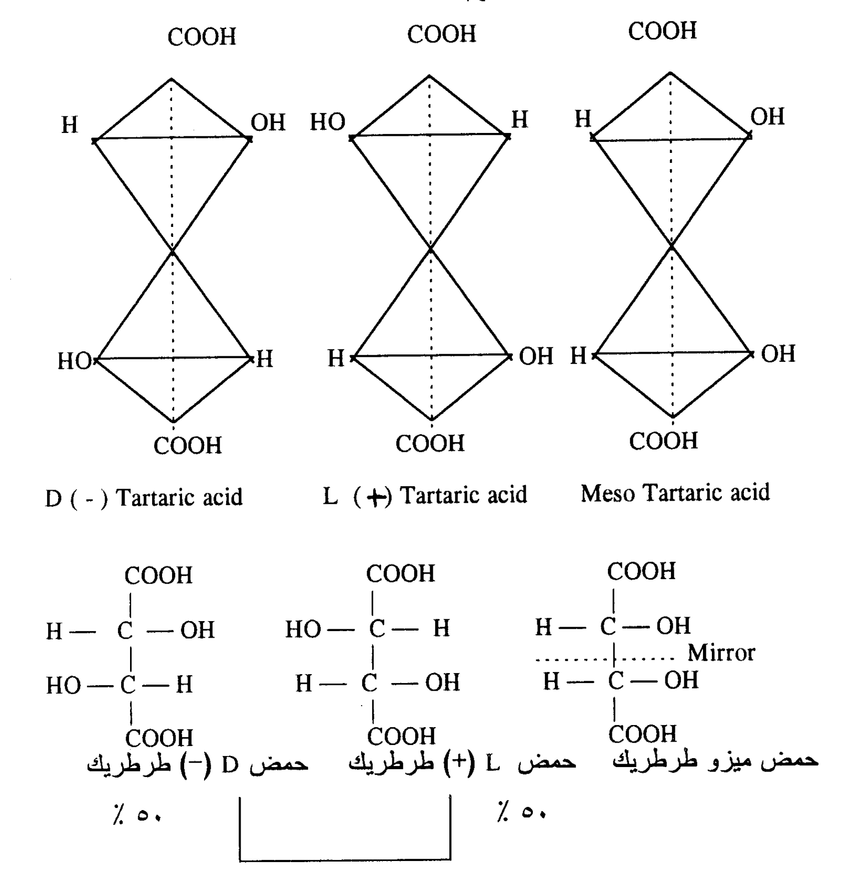
وهو عند كتابة هذه الرموز بالطريقة الرأسية يكون ذرتى الكربون الأعلى والأسفل من Chiral center أى الموجودتين فى الوضع الرأسى إلى الخلف قليلا من Chiral center بينما تكون الذرات أو المجاميع الموجودة فى الوضع الأفقى إلى الأمام قليلا من Chiral center ولذلك يمكن كتابة هذه الرموز كالآتى :

COOH — خلف — H > C < OH — أمام — CH_3 | مرآة | COOH — خلف — HO > C < H — أمام — CH_3

D (-) Lactic | مرآة | L (+) Lactic

٢ − مركبات تحتوى على ذرتين كربون غير متناسقتين :

من الأمثلة على ذلك حمض الطرطريك Tartaric acid COOH — CHOH - CHOH - COOH - حيث أنه من المركبات التى تحتوى على ذرتى كربون غير متماثلتين وقد وجد باستير فى أبحاثه على حمض الطرطريك بأن هناك مخلوط راسيمى عديم الدورة ويمكن فصله إلى مكوناته (المشابه اليمينى والمشابه اليسارى) كما أن هناك مشابه أخر عديم الدورة يعرف بإسم ميزو حمض الطرطريك Meso Tartaric acid وهناك مشابهين أحدهما يمينى الدورة والأخر يسارى الدورة والرسوم التالية توضح الصور المختلفة للحمض :



حمض الطرطريك الراسيمى

ومن الصيغ السابقة يلاحظ أن ذرتى الكربون الثانية والثالثة ذرات غير متماثلة كما أن الحمض اليمينى صورة فى المرآة للحمض اليسارى ولذا فإنهما تمثلان المشابهين الدكسترو Dextro والليفو Levo والمخلوط المحتوى على كميتين متساويتين منهما له قوة دوران ضوئى تساوى صفر إذ أن أحد النوعين من الجزيئات يعادل أثر الأخر ويسمى المخلوط الناتج بالمخلوط الراسيمى . أما المركب الميزو

فليس مطابق لأى من المركبين اليمينى أو اليسارى ولا هو صورة فى المرآة لأحدهما ولكن النصف العلوى فى الصورة له ترتيب فراغى مطابق للنصف العلوى من الصورة الدكسترو ولكنه أيضا صورة فى المرآة للنصف العلوى من الصورة ليفو وكذلك يحمل النصف السفلى فى الصورة ميزو نفس العلاقة للنصفين السفليين لكل من الدكسترو والليفو ولذا فإن المركب الميزو عبارة عن دياستريو - أيزومير Diastereoisomer لكل من المركبين اليمينى واليسارى ويختلف عنهما فى الخواص الطبيعية ويتكون مركب الميزو نتيجة لحدوث تعادل داخلى Internal compensation ولا يمكن فصله إلى حامضين يميتى ويسارى لأنه جزئ واحد من الحامض ووزنه الجزيئى هو نفس الوزن الجزينى لكل من الحامض اليمينى أو اليسارى أما فى حالة المواد التى تحتوى على أكثر من ذرتى كربون غير متماثلتين فإن مشاكل الكيمياء الفراغية تزداد تعقيدا وعلى سبيل المثال ففى الكحولات عديدية الهيدروكسيل والتى يمكن الحصول عليها من إختزال السكريات الأحادية فمثلا D ارابيتول بإختزال D ارابينوز أما الزيليتول فليس له نشاط ضوئى لأن الجزئ متماثل بالنسبة للمستوى الأفقى الذى يمر خلال ذرة الكربون الوسطى ويمكن الحصول على D جلوكيتتول ، مانيتول من الجلوكوز والمانوز على التوالى كما أن جلكتيتول الذى يتكون نتيجة لإختزال الجالاكتوز ليس له نشاط ضوئى لأن ترتيبه الفراغى ميزو وفيما يلى الرموز البنائية لهذه الكحولات:-

D - أرابيتول	L - أرابيتول	زيليتول (ميزو)
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
HO — C — H	H — C — OH	H — C — OH
H — C — OH	HO — C — H	HO — C — H
H — C — OH	HO — C — H	H — C — OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

D – جلوكيتول	D – جلكتيتول	D – مانيتول
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
H — C — OH	H — C — OH	HO — C — H
HO — C — H	HO — C — H	HO — C — H
H — C — OH	HO — C — H	H — C — OH
H — C — OH	H — C — OH	H — C — OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

عدد المشابهات الضوئية

وجد أن عدد المشابهات الضوئية فى السكريات الأحادية يعتمد على عدد ذرات الكربون الغير متناسقة فى الجزئ وعلى تماثل أو إختلاف شطرى الجزئ:

١ – فى حالة إختلاف تركيب شطرى أو طرفى الجزئ :

وجد أن عدد المشابهات الضوئية فى هذه الحالة يساوى $٢^{ن}$ حيث ن عدد ذرات الكربون الغير متناسقة ويمكن تطبيق هذا القانون على الألدوزات عامة مثل الجلوكوز وما يشبه من السكريات والكيتوزات مثل الفركتوز وكذلك يمكن تطبيقه على الأحماض اليورونية والألدونية فمثلا جزئ الجلوكوز به ٤ ذرات كربون غير متماثلة يتكون عدد المشابهات الضوئية ١٦ مشابهة .

٢ – فى حالة المركبات التى يتماثل فيها شطرى الجزئ:

وجد أن عدد المشابهات فى هذه الحالة يتوقف على وجود عدد فردى أو زوجى من ذرات الكربون الغير متناسقة ففى حالة وجود عدد فردى من ذرات الكربون فإن عدد المشابهات يساوى $٢^{ن}$ –١ حيث ن تساوى عدد ذرات الكربون

الغير متماثلة وتنطبق هذه الحالة على السكرات الكحولية المشتقة من البنتوزات . أما فى حالة عدد زوجى من ذرات الكربون الغير متماثلة فعدد المشابهات

الضوئية يساوى $(٢^{\frac{ن}{٢} - ١}) \times (٢^{\frac{ن}{٢}} + ١)$

وتنطبق هذه الحالة على السكريات الكحولية المشتقة من الألدوهكسوزات وكذلك على أحماض الأريك Aric المناسبة .

وتبعا للقوانين السابقة فإن الألدوهكسوز له ١٦ مشابهه ($٢^{٤}$) منهم ٨ فى الصورة (D) و ٨ فى الصورة L . أما فى حالة الألدوبنتوز فيوجد ٨ مشابهات ($٢^{٤}$) ٤ فى الصورة (D) وأربعة أخرين فى الصورة (L) . كذلك الألدوتتروز أربعة مشابهات اثنان فى الصورة (D) وإثنان أخرين فى الصورة) L (. أما الألدوتريوز فيوجد مشابهين فقط إحداهما فى الصورة D والأخر فى الصورة (L) وذلك كما فى الجلسرالدهيد .

الصور الفراغية للسكريات الأحادية: D , L Configuration

يعتبر المركب الدهيد الجليسرول اليمينى glyceraldehyde (+) كمرجع للمركبات (D) والمركب الدهيد الجليسرول اليسارى (-) glyceraldehyde كمرجع للمركبات (L) .

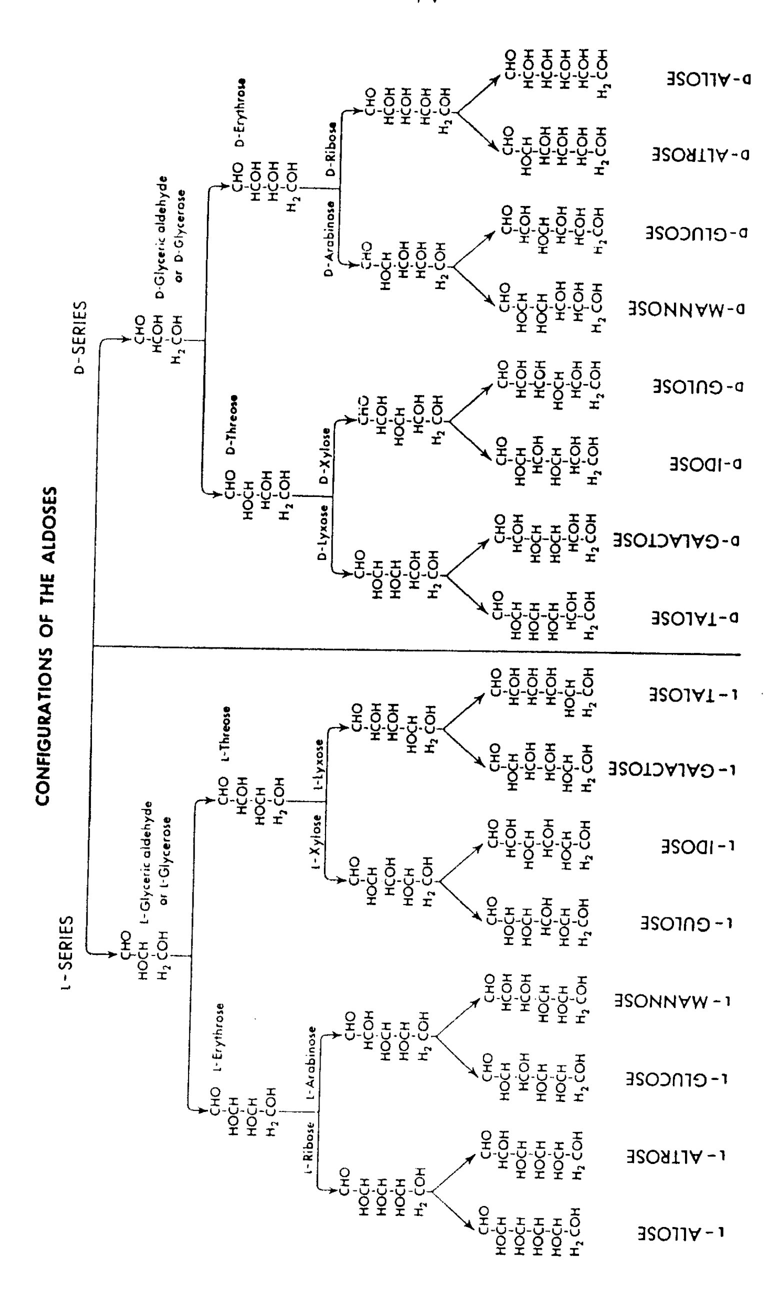
L - glyceraldehyde	D - glyceraldehyde
CHO	CHO
HO - C - H	H - C - OH
CH_2OH	CH_2OH

حيث تشير كلمة (D) إلى أن مجموعة OH التى تحملها ذرة الكربون الغير متماثلة فى الجزئ تقع على اليمين بينما " L " تشير إلى أن مجموعة - OH التى تحملها ذرة الكربون الغير متماثلة تقع على اليسار .

وقد تمكن كليانى Kiliani من إيجاد علاقة بين السكريات الأحادية والمركب الدهيد الجليسرول اليمينى واليسارى عن طريق سلسلة من التفاعلات تعرف بإسم تخليق كليانى Kiliani synthesis حيث أنه بإستعمالهذا التفاعل يمكن بناء سلسلة من الألدوزات بزيادة ذرة كربون واحدة فى كل مرة وتكون نتيجة هذه الزيادة ظهور ذرة كربون غير متماثلة جديدة .

وفيما يلى توضيح لكيفية إشتقاق السكريات من مجموعة D - Series من الجلسرالدهيد . وكذلك تشتق السكرات من مجموعة (L) من الجلسرالدهيد فى الوضع (L) . من الجدول التالى يتضح أن السكريات من مجموعة (D) أو (L هى التى لها تركيب مشابه للجلسرالدهيد (D) أو (L) وذلك بالنسب للوضع بمجموعة الأيدروكسيل قبل الأخيرة إلى اليمين (D) أو اليسار (L) .

ويلاحظ أيضا أنه كلما أضيفت ذرة كربون غير متماثلة فإنه يتكون مشابهان فراغيان أى زوج من السكرات يختافان فقط فى وضع مجموعة الأيدروكسيل التالية لمجموعة الألدهيد وتعرف هذه المشابهات بالمصطلح epimers فمثلا الجلوكوز والمانوز يعتبران Epimers وكذلك الزيلوز واللكسوز – والجلكتوز والتالوز .


CONFIGURATIONS OF THE ALDOSES
L-SERIES
D-SERIES
L-Glyceric aldehyde or L-Glycerose
D-Glyceric aldehyde or D-Glycerose
L-Erythrose
L-Threose
D-Threose
D-Erythrose
L-Ribose
L-Arabinose
L-Xylose
L-Lyxose
D-Lyxose
D-Xylose
D-Arabinose
D-Ribose
L-ALLOSE
L-ALTROSE
L-GLUCOSE
L-MANNOSE
L-GULOSE
L-IDOSE
L-GALACTOSE
L-TALOSE
D-TALOSE
D-GALACTOSE
D-IDOSE
D-GULOSE
D-MANNOSE
D-GLUCOSE
D-ALTROSE
D-ALLOSE

علاقة السكرات الكيتونية ببعضها .

أول فرد فى هـذه المجموعـة هو ثنـائى هيدروكسـى اسـيتون وهـو المشـابه للجلسرالدهيد ونظرا لعدم وجود ذرة كربون غير متناسقة فى الجزئ فهـو غـير نشـط ضوئيا .

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ C = O \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Di hydroxy acetone

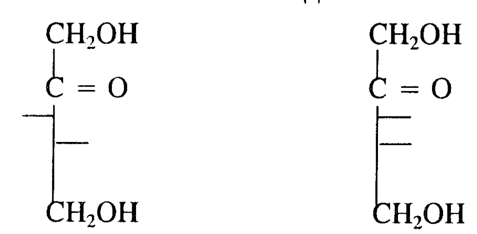
السـكرات الكيتونيـة المحتويـة علـى ٤ ذرات كربـون فـى الجـزئ Ketotetroses يحتوى جزئ كل فرد منهـا علـى ذرة كربـون غـير متناسـقة فيكـون عدد المشابهات ٢ ^{١} = ٢ إحدهما فى الصورة D والأخر فى الصورة (L) .

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ C = O \\ | \\ HO - C - H \\ | \\ CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ C = O \\ | \\ H - C - OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

L - Erythrulose or L - threulose

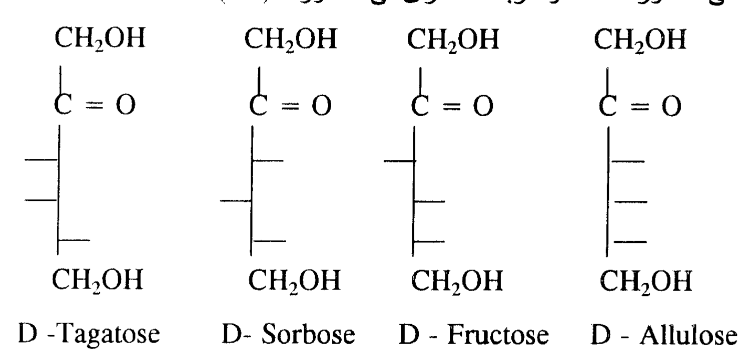
D - Erythrulose or D - Threulose

أما السكرات الكيتونية المحتوية على ٥ ذرات كربـون Ketopentoses فيحتـوى كل فرد منها علىذرتى كربون غير متناسقتين فتكـون عـدد مـن المشـابهات ٢ ^{٢} = ٤ فيوجد منها سكرين كل منهما له صورته D , L



D - Xylulose (or D- Lyxulose)   D - Ribulose

السكرات الكيتونية السداسية Ketohexoses يحتـوى كـل فـرد منهـا علـى ثلاثة ذرات كربون غير متناسقة فيكون بذلك عـدد المشـابهات ٢ ٣ = ٨ أربعـة أفـراد منه فى الصورة - D والأربعة الأخرى فى الصورة (L)



D -Tagatose   D- Sorbose   D - Fructose   D - Allulose

علاقة السكرات الألدهيدية بالكيتونية

سبق أن ذكرنا أن كل زوج من السكرات الألدهيدية المختلفة فقط فى التوزيع حـول ذرة الكربـون الثانيـة يعتـبر Epimers ويقـابل هـذا الـزوج مـن السـكرات الألدهيدية سكر كيتونى واحـد يختلـف عنهـا فـى التوزيـع حـول ذرة الكربـون الأولـى والثانية فمثل هذه المجموعة (من ثلاث السكريات) تعطى نفس الأوسازون.

فيمكن بذلك ترتيب السكرات الكيتونية والألدهيدية السداسية فى ٤ مجموعات لتعطى نفس الأوسازون.

(أ) – المانوز والجلوكوز والفركتوز.

(ب) – الجالاكتوز والتالوز والتاجاتوز .
(جـ) – الجولوز والأيدوز والسربوز .
(د) – الألوز والألتروز والألولوز .

يلاحظ نفس الظاهرة فى حالة السكرات الخماسي حيث أن لكل زوج من السكرات الخماسية الـ epimers يوجد سكر خماسى كيتونى يعطى نفس الأوسازون .

خواص المشابهات الضوئية (الأنانتيومورفات) Enantiomorphos

يطلق على المشابهين الضوئيين اليمينى Dextro واليسارى Levo لمادة ما أسماء مختلفة منها المتضادان الضوئيان Optical antipods أو الأنانتيومورفات Enantiomorphos فهم يتفقان أو يتشابهان تشابها كبيرا فى الخواص الطبيعية والكيماوية ولكنهما يختلفان عادة فى الخواص البيولوجية ومن أمثلة ذلك (D) جلوكوز ، (L) جلوكوز

L (-) glucose	D (+) glucose
CHO	CHO
HO - C - H	H - C - OH
H - C - OH	HO - C - H
HO -C - H	H - C - OH
HO - C - H	H - C - OH
CH_2OH	CH_2OH
(- 52.5)	(+ 52.5)

أ - الخواص البيولوجية :

لتوضيح الإختلاف فى الخواص البيولوجية بين المتشابهين يمكن أن نذكر أن نوعا معينا من البكتريا قد يسبب تخمر الشكل اليمينى لمركب ما ولا يؤثر إطلاقا على المشابه اليسارى كما أنه لوحظ فى العقاقير الطبية أن أحد المشابهات الضوئية لمركب ما قد يكون ذا نشاط فسيولوجى كبير فى حين أن المشابه الأخر تكون قليلة أو عديمة التأثير مثال ذلك أن مادة L (-) ثيروكسين وهى المادة النشطة التى تفرزها الغدة الدرقية تتميز بنشاط فسيولوجى يفوق عدة مرات نشاط المشابه اليمينى.

٢ - الخواص الطبيعية والكيميائية :

يتميز المشابهين الضوئيين بأن لهما نفس الخواص الكيميائية فى معظم تفاعلاتهما إلا أنه لوحظ أن هناك إختلاف فى السرعة التى يتفاعل بها كل منهما مع مواد أخرى نشطة ضوئيا لتكوين الدياستريوايزوميرات Diastereoisomers وتتميز المشابهات الضوئية بأن لها نفس الخواص الطبيعية (درجة الإنصهار - درجة الغليان - درجة الذوبان) ولا يختلفان عن بعضهما إلا فى إتجاه تدويرهما لمستوى الضوء المستقطب مع العلم بأن الإختلاف ينصب فقط على الإتجاه إذ أن القيمة العددية للدوران الضوئى النوعى لكل منهما واحد فى الحالتين (فى حالة المركبات المحتوية على ذرة واحدة غير متماثلة .

التركيب الحلقى للسكريات: Ring structure of sugars

وجدت بعض الإعتراضات على وجود السكريات الأحادية (الوحدات البنائية للكربوهيدرات) فى صورة سلسلة مفتوحة مستقيمة وبالتالى على وجود أن مجموعة الألدهيد حرة تماما فى جزئ السكر كما لوحظ هذه السكريات لا تعطى بعض التفاعلات المميزة للألدهيدات والكيتونات كما أن لها خواص لا يفسرها البناء المفتوح ومن هذه الخواص :

١ - الجلوكوز وبعض السكريات الألدهيدية الأخرى لا تعطى بعض التفاعلات المميزة لمجموعة الألدهيد مثل إختبار شف .

٢ - الجلوكوز خماسى الخلات Glucose penta - acetate لا يتفاعل مع هيدروكسيل الأمين مما يبين أن مجموعة الألدهيد مختفية وليست فى صورة حرة تسمح بالتفاعل .

٣ - ووجد كذلك أنه عند تسخين الألدوزلت مثل سكر الجلوكوز مع كحول الميثايل اللامائى وفى وجود حمض يد كل methanolic Hcl فإن جزئ واحد من كحول الميثايل يتفاعل مع الطرف الألدهيدى لتكوين الأسيتال Methyl glucoside علما بأنه تتفاعل مجموعة الألدهيد مع جزيئين من كحول الميثايل لتكوين الأسيتال

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}H + CH_3-OH \longrightarrow R-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{OH}{|}}{C}}-H \xrightarrow{CH_3OH} R-\underset{\underset{OCH_3}{|}}{\overset{\overset{OCH_3}{|}}{C}}-H$$

Aldehyde Hemiacetal Acetal

وهذا يؤيد أن مجموعة الألدهيد فى سكر مثل الجلوكوز توجد فى صورة هيمىأسيتال وليست فى صورة حرة

٤ - ظاهرة الـ Mutarotation : عند إذابة سكر أحادى فى الماء فإن درجة الدوران الضوئى لهذا المحلول تتغير تدريجيا حتى تصل إلى قيمة ثابتة . (Debrunfaut , 1846) فمثل محلول محضر حديثا من الجلوكوز له دوران ضوئى موجب + ١١١ ° تتغير تدريجيا إلى ٥٢,٥ ثم تثبت . هذا التغير فى الدوران الضوئى يطلق عليه ظاهرة الـ Mutarotation وهناك صورة أخرى مشابهة للجلوكوزلها دوران ضوئى نوعى + ١٩ ° - أطلق عليها بيتا جلوكوز - أما الجلوكوز ذات التحويل الضوئى العالى (+

١١١ °) فـأطلق عليـه إسـم الفـا جلوكــوز - وترجــع ظــاهرة الـــ mutarotation إلى تحول ألفا جلوكوز جزئيا إلى بيتا جلوكوز والعكس حيث تحدث حالة إتزان بين المشابهين يتوقف عليها درجة التحويل الضوئى النهائية وعند حدوث الـــ mutarotation قـد يتحـول أحـد المشـابهين إلـى الصورة acyclic وذلك كمركب وسطى .

α - D - glucose B - D - glucose

$$(\alpha)_D^{25} \; +111^o \rightleftarrows 52.5 \leftrightarrows (\alpha)_D^{25} \; +19^o$$

٥ - أثبت أيضا تحليل الأشعة السينية X - ray وجود السـكريات الأحاديـة فـى التركيب الحلقى وأثبت أيضا حجم الحلقة .

كل هـذه الدلائـل السـابقة تؤيـد أن السـكريات لا توجـد علـى صـورة سلسـلة مستقيمة مفتوحة ولكنها توجـد علـى صـورة حلقيـة نتيجـة إنتقـال ذرة أيدروجيـن مـن مجموعة الأيدروكسيل علىذرة الكربون رقم ٤ أو ٥ إلى مجموعة الألدهيد أو الكيتون لتكويـن هيمـى أسـيتال داخلـى ونتيجـة لأنتقـال ذرة الأيدروجيـن تتحـول ذرة الكربـون الأولى إلى ذرة كربون غير متماثلة لها مشابهان ضوئيان أحدهما الصورة ألفا والأخر الصورة بيتا وكمية ضئيلة من التركيب المفتوح .

```
  H   OH                                     OH  H
   \ /                                        \ /
    C ─────────┐      H - C = O                C ─────────┐
    |          |          |                    |          |
 H - C - OH    |       H- C -OH             H - C - OH    |
    |          |          |                    |          |
HO - C - H     O     HO - C - H            HO - C - H     O
    |          |          |                    |          |
 H - C - OH    |       H - C - OH            H -C - OH    |
    |          |          |                    |          |
 H - C ────────┘       H - C - OH            H - C ───────┘
    |                     |                    |
   CH2OH                 CH2OH                CH2OH
```

ألفا D - جلوكوز جلوكوز عادى بيتا - D جلوكوز

ويلاحظ أن الدوران النوعى للمخلوط المتزن لا يمثل متوسط الدوران النوعى للصورتين (α , β) لان هاتين الصورتين لا تعتبر أحدهما صورة الأخرى فى المرآة كما أن الصورة الألدهيدية هى الفعالة وعند تفاعلها فإن الهيمى أسيتال (الصورة الحلقية) يتحول إلى الصورة الألدهيدية نظر لحدوث إضطراب فى الإتزان ومن المتبع عادة إستعمال الصورة الألدهيدية فى التفاعلات الكيميائية .

تكوين الحلقة وأنواعها :

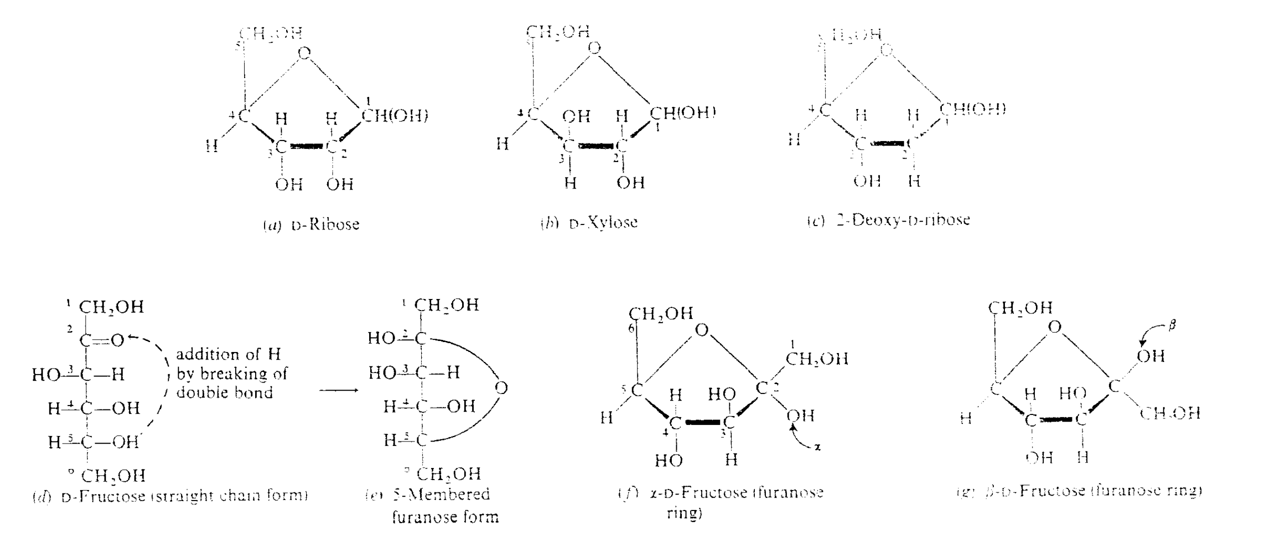
تتكون الحلقة فى السكريات الأحادية نتيجة إرتباط المجموعة الألدهيدية مع مجموعة أيدروكسيل على ذرة الكربون الرابعة فتتكون حلقة خماسية تتكون من ٤ ذرات كربون وذرة أكسجين مثل المركب الحلقى فوران Furan ولذلك سميت الحلقة فيرانوز Furanose وقد يحدث الإرتباط بين مجموعة الألدهيد على ذرة الكربون الخامسة فتتكون حلقة سداسية تتكون من ٥ ذرات كربون وذرة أكسجين مثل المركب الحلقى بيران Pyran ولذلك سميت الحلقة بيرانوز Pyranose والأشكال التالية توضح كيفية تكوين الحلقة فى السكريات الألدهيدية والكيتونية (مثل الفركتوز).

(a) D-Glucose aldehyde form

(b) β-D-Glucose

(c) α-D-Glucose

The structure of D-glucose
((a) The straight chain form. The pyranose ring forms (b) and (c) result from this by an internal addition reaction)



Examples of furanose (5-membered) ring structures for monosaccharides

تأثير التركيب الحلقى على التشابه الضوئى :

نتيجة لتكوين الحلقة فى جزئ السكر فأنه تتحول مجموعة الكربونيل سواء فى السكريات الألدهيدية أو الكيتونية إلى مجموعة هيمى اسيتال داخلى مع ظهور ذرة كربون غير متناظرة Asymmetric ويتكون مشابهان جديدان ويطلق على هذه المشابهات بإصطلاح Anomers أما ذرة الكربون التى أصبحت غير متناظرة فتعرف بذرة الكربون الأنوميرية Anomeric carbon atom والمشابهان الناتجان من التركيب الحلقى يختلفان فى وضع مجموعة الـ (OH -) فإذا كانت مجموعة الهيدروكسيل فى إتجاه الحلقة سمى بالمشابه ألفا أما إذا كانت مجموعة الهيدروكسيل فى إتجاه مخالف للحلقة سمى (B) بيتا .

ويلاحظ هنا زيادة عدد المشابهات الضوئية ففى حالة سكر الجلوكوز له = $٢^{٥}$ = ٣٢ أى تفسيرهم كالتالى : ستة عشر مشابهه الفا وستة عشر مشابهه بيتا .

المشابهه " الفا " : يرمز له بوضع مجموعة الـ (OH -) على ذرة كربون الهيمى أسيتال متجه إلى اليمين أما فى حالة الرمز الحلقى فتكون الـ (OH -) فى مجموعة الهيمى أسيتال إلى أسفل وذلك فى السكريات التى تتبع المجموعة (D) والسكريات التى تتبع المجموعة (L) فإن المشابه الفا يرمز له بوضع مجموعة الـ (OH -) فى مجموعة الهيمى أسيتال فى اليسار أما فى حالة التركيب الحلقى فتوضع مجموعة الـ OH إلى أعلى .

المشابهه " بيتا " : يرمز له بوضع مجموعة الـ " OH " - الخاصة بمجموعة الهيمى أسيتال إلى اليسار وفى الرمز الحلقى فتكون وضعها إلى أعلى وذلك فى المشابهات (D) أما فى المشابهات (L) فيكون وضع مجموعة الـ - OH الخاصة بالهيمى أسيتال متجه إلى اليمين أما فى الرمز الحلقى فيكون وضعها إلى أسفل .

α - D - glucopyranose

β - D - glucopyranose

إثبات التركيب الكيماوى للألدوزات

لمعرفة التركيب الكيماوى لأى سكر لابد من إجراء تحليل وصفى لمعرفة نوع العناصر ثم تحليل كمى لمعرفة عدد العناصر وتعيين الرمز الجزيئى . يلى ذلك إجراء بعض التحليلات الكيماوية لمعرفة نوع وعدد المجاميع الفعالة فى الجزئ .

والتركيب البنائى للسكريات الأحادية يوضح إحتوائها مجموعة الدهيدية أو كيتونية فعالة بجانب مجاميع أيدروكسيل فى صورة كحول أول أو ثانى .

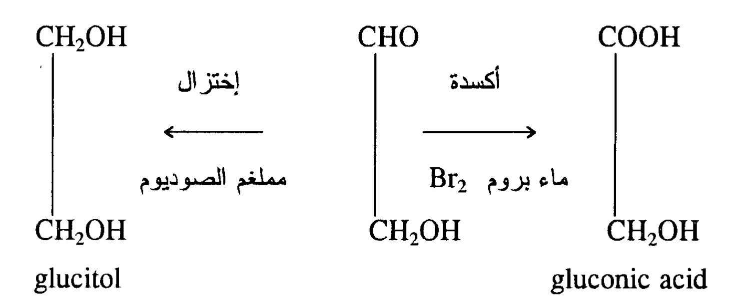
وسوف ندرس إثبات التركيب الكيماوى لسكر الجلوكوز كمثال للسكرات الأحادية الألدهيدية وسكر الفركتوزكمثال للسكرات الأحادية الكيتونية .

أولا : الرمز الأولى والرمز الجزيئى

تدل نتائج التحليل الكمى لمكونات الجلوكوزعلى وجـود الكربـون بنسبة ٤٠ ٪ وأيدروجين بنسبة ٦,٧ ٪ والأكسوجين بنسبة ٥٣,٣ ٪ وهذا يثبت أن الجلوكوز رمزه التجريبى CH_2O وبتقدير الـوزن الجزيئـى للجلوكـوز بطريقـة تقديـر الأرتفـاع فـى درجة الغليـان أو الإنخفـاض فـى درجـة التجمـد وجـد أن وزنـه الجزيئـى ١٨٠ وهـذا الـوزن يعـادل سـتة أمثـال الـوزن الجزيئـى التجريبـى وبهـذا يعتـبر الرمــز الجزيئــى للجلوكوز $C_6H_{12}O_6$.

ثانيا : إثبات وجود المجموعة الألدهيدية :

١ – مـن معلوماتنـا السـابقة أن مجموعـة الألدهيـد بالأكسـدة تتحـول إلـى حـامض وبالإختزال تعطى كحول .



٢ – وجد أن سكر الجلوكوز يختـزل فهلنـج وبندكـت ويتفـاعل مـع الهيدروكسـيل أمين ويعطى أكسيم .

٣ – التفاعل مع الفينايل هيدرازين تعطى فينايل هيدرازون كمركب أولى

glucose + phenyl hydrazine $\rightarrow$ glucose phenyl hydrazone

وكل ما سبق يثبت أن الجلوكوز يحتوى على مجموعة الدهيد .

ثالثا : إثبات وجود مجموعات الأيدروكسيل الثانوية

يتم ذلك عن طريق تكوين أستر الخلات

$$
\begin{array}{c} CHO \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_3OH \end{array}
\xrightarrow{\text{إختزال}}
\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \\ \text{سوربيتول} \end{array}
\xrightarrow[\text{حامض الخليك}\ \ CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-cl]{\text{كلوريد}}
\begin{array}{l} CH_2O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \\ | \\ (CH\text{-}O\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3)_4 \\ | \\ CH_2O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \end{array}
$$

سداسى خلات السوربيتول

وهذا يثبت وجود خمسة مجاميع كحولية وأن كل ذرة كربون تحمل مجموعة أيدروكسيل واحدة .

رابعا: إثبات وجود مجموعة الكحول الأول

يتم ذلك بإجراء الأكسدة بالمؤكسدات القوية مثل حامض النيتريك Nitric acid

$$
\begin{array}{c} CHO \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ CH_2OH \end{array}
\xrightarrow[50\ \%]{HNO_3}
\begin{array}{c} COOH \\ | \\ (CHOH)_4 \\ | \\ COOH \end{array}
$$

glucaric acid

حيث يعطى الجلوكوز بالأكسدة حامض السكاريك الذى به مجموعتى كربونيل على كل من ذرتى الكربون التى توجد فى طرفى الجزئ .

خامسا : إثبات عدم تشعب السلسلة الكربونية ووجود مجموعة الألدهيد

١ - عند إختزال الجلوكوز بواسطة حامض الهيدرويوديك يعطى ٢ - ايودوهكسان وهذا يثبت أن الجلوكوز يوجد فى صورة سلسلة مستقيمة وليست متفرعة

$$CH_2OH\ (CHOH)_4 - CHO \xrightarrow{HI\ /\ P} CH_3 - (CH_2)_3 - CH_2I - CH_3$$

2 - Iodohexane

٢ - بتكوين نتريل الجلوكوز وتحليله مائيا يعطى حمض عضوى به سبع ذرات كربون وعند إختزاله يتحول إلى حمض هيبتانويك وهذا التفاعل يثبت أن مجموعة الكربونيل بالجلوكوز عبارة عن مجموعة الدهيد طرفية .

$$CH_2OH - (\ CHOH\ )_4 - CHO \xrightarrow{HCN} CH_2OH - (\ CHOH\ )_4 - CHOH - CN \xrightarrow{HOH} CH_2OH - (\ CHOH\ )_4 - CHOH - COOH \xrightarrow{6\ H_2} CH_3\ (\ CH_2\ )_5 - COOH$$

n - heptanoic acid

سادسا : بمعاملة الجلوكوز بواسطة يوديد الميثايل فى وسط قلوى أو بواسطة كبريتات الميثيل فى وسط قلوى يتكون مركب pentamethyl glucose وبتحليله مائيا نجد أن مجموعة الميثيل بذرة الكربون الأولى غير ثابتة ولكن باقى مجاميع الميثيل بذرات الكربون رقم ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٦ ثابتة ولا تتأثر بالتحليل المائى وهذا

يثبت وجود مجموعة الدهيد بالطرف ووجود أربع مجاميع هيدروكسيل بذرات الكربون ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٦ ويثبت أيضا أن الجلوكوز يوجد فى صورة حلقية وهى ما بين (١ ، ٥) أى فى الصورة البيرانوزية كما فى المعادلات التالية :

$$\alpha\text{-D-glucopyranoside} + (CH_3)_2SO_4 \xrightarrow{OH^-} \text{methyl 2,3,4,6-tetra-o-methyl-}\alpha\text{-D-glucopyranoside}$$

α - D - glucopyranoside

methyl 2 ,3, 4, 6 - tetra - o - methyl - α - D - glucopyranoside

$$\text{methyl 2,3,4,6-tetra-o-}\alpha\text{-D-glucopyranoside} + H_2O \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \text{2,3,4,5-tetra-o-methyl-D-glucose} + CH_3OH$$

methyl 2 , 3 , 4 , 6 -tetra - o - α - D - glucopyranoside

2 ,3, 4, 5 - tetra - o - methyl - D - glucose

إثبات التركيب الكيماوى للكيتوزات

يجرى إتباع الخطوات التى أجريت فى معرفة التركيب الكيماوى للسكرات الألدوزية إلا أنه يلزم معرفة المجموعة الكيتونية ويتم ذلك كالتالى :-

يتفاعل الفراكتوز مع هيدروكسيل أمين ، حمض هيدروسيانيك ، الفينيل هيدرازين وهذا يثبت وجود مجموعة كربونيل واحدة – فلقد وجد أن نتريل الفراكتوز

بتحليلة مائيا يتكون حامض عضوى الذى يختزل إلى حـامض α – ميثيـل هكسـانويك وهذا يثبت وجود مجموعة الكربونيل على صورة كيتون بذرة الكربون رقم ٢ .

$$\underset{\text{Fructose}}{CH_2OH - CHOH - CHOH - CHOH - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_2OH}$$

$$\downarrow + HCN$$

$$CH_2OH - CHOH - CHOH - CHOH - \overset{\overset{CN}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}} - CH_2OH$$

$$\downarrow H_2O\ ,\ H_2$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - \overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} - COOH$$

α - methyl hexanoic acid

وجد أيضا أن الفراكتوز مع كحول الميثيل يعطى مركب α أو بيتـا ميثيـل فراكتوسـيد وهـذا يثبـت أن الفراكتـوز فـى الصـورة الحلقيـة وأن ذرة الكربـون الخاصـة بـالهيمى أسيتال بذرة الكربون رقم (٢) ويلاحظ أن الفراكتـوز بـه ثـلاث ذرات كربـون غـير متناظرة ولذلك فله ٨ مشابهات ضوئية .

تفاعلات السكريات الأحادية ومشتقاتها

السكرات الأحادية مواد صلبة تذوب فى الماء وفـى الكحـولات ٨٠ ٪ ولا تـذوب فـى البنزين وأهم ما يميزها الطعم الحلو ، أكثرهـا حـلاوة سـكر الفراكتـوز (١٥٠ وحـدة مذاق نسبى) يليه السكروز (١٠٠ وحدة) ثم الجلوكوز (٧٥ وحدة مذاق نسبى) ثم السوربيتول (٤٨ وحدة) .

أولا : تفاعلات مجموعة الكربونيل والمشتقات الناتجة منها

١ - الأكسدة : *Oxidation*

وجد أن نواتج الأكسدة تختلف حسب ظروف التفاعل - نواتج المادة المؤكسدة - تركيزها - درجة الحرارة - درجة الـ pH فقد تتحول الألدوزات إلى أحماض الدونية (أحادية القاعدية) أو أحماض سكارية (ثنائية القاعدية) أو إلى أحماض يورونية (أحادية القاعدية) .

أولا : الأحماض الألدونية : _ Aldonic acids

تتكون هذه الأحماض نتيجة أكسدة مجموعة الألدهيد فى جزئ السكر إلى مجموعة كربوكسيل وذلك بتأثير العوامل المؤكسدة الضعيفة مثل ماء البروم أو نترات الفضة النوشادرية أو محلول فهلنج وتشتق أسماء الأحماض الألدونية من السكريات بإستبدال المقطع Ose بالمقطع Onic فمثلا الحامض الألدونى الناتج من سكر الجلكتوز galactose يسمى galactonic acid ويلاحظ أن المركبات الكيتونية تقاوم الأكسدة بماء البروم أو بالمؤكسدات الضعيفة .

CHO ... CH_2OH (D - glucose) $\xrightarrow{Br_2 / H_2O}$ COOH ... CH_2OH (D - gluconic acid)

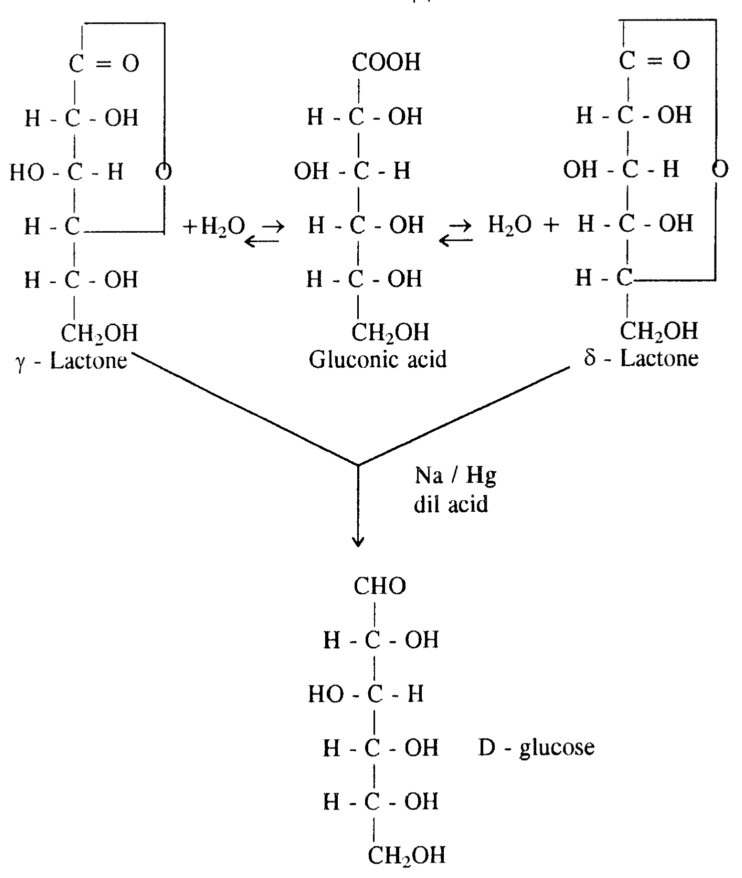
ومن أهم تفاعلات الأحماض الألدونية هو تأكسدها بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين فى وجود أيدروكسيد الحديديك الغروى فيفقد مجموعة الكربوكسيل ويتكون سكر الدهيدى يقل ذرة كربون واحدة عن الحامض وبهذه الطريقة يمكن تحويل السكر السداسى إلى الخماسى والخماسى إلى رباعى كما فى المثال التالى :

$$COOH-(CHOH)_4-CH_2OH \xrightarrow[Fe(OH)_3]{H_2O_2} CHO-(CHOH)_3-CH_2OH + CO_2 + H_2O$$

ومن خواص هذه الأحماض أيضا تغير وضع مجموعة الـ (OH-) على ذرة الكربون المجاورة لمجموعة الكربوكسيل وذلك بتسخينها فى المحاليل المائية لبعض القواعد مثل البيريدين أو الكينولين وبذلك يتحول حامض الجلوكونك إلى المانونك أو العكس ويستغل هذا التفاعل فى تحويل السكر الألدوزى الأحادى إلى الأبمر المقابل له ويسمى هذا التفاعل بالأبمرة epimerization

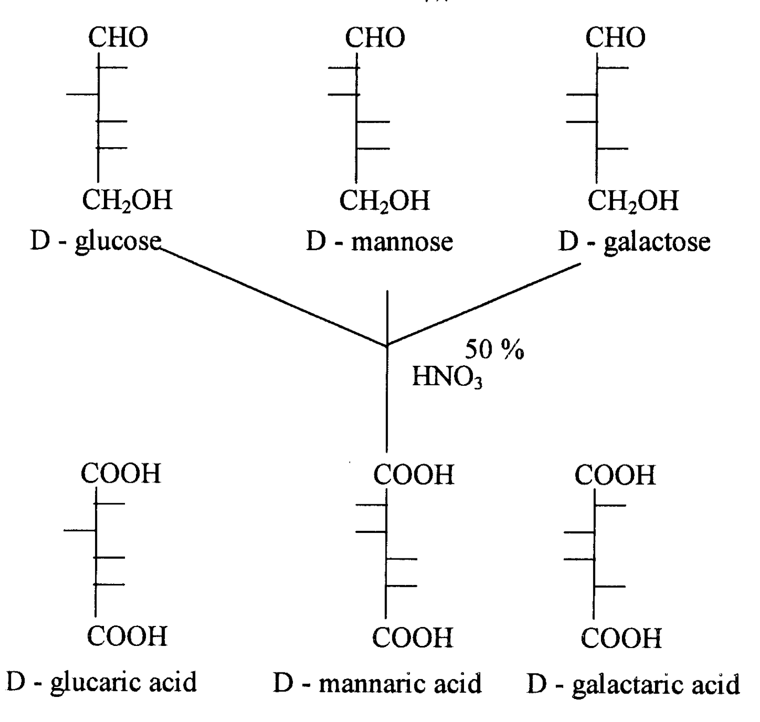
D - Gluconic —(غليان مع قاعدة / البيريدين)→ D - Mannonic acid —(Hcl / - H_2O)→ D - Mannolactone —(إختزال / بمملغم الصوديوم)→ D - Mannose

ومن خواص هذه الأحماض أيضا تكوين أستر داخلى يسمى اللاكتون Lactone – وذلك نتيجة إرتباط داخلى بين مجموعة الكربوكسيل ومجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون الرابعة أو الخامسة فإذا كان الإرتباط بين ذرة الكربون الرابعة يسمى جاما لاكتون γ - Lactone أما إذا كان الإرتباط على ذرة الكربون الخامسة يسمى دلتا لاكتون δ - Lactone ويمكن إختزال اللاكتون بمملغم الصوديوم فى وسط حامضى ضعيف فتتكون المجموعة الألدهيدية وبذلك يمكن تحويل اللاكتون إلى سكريات الدهيدية .



ثانيا : أحماض السكاريك Saccharic acids

وفيها يتم أكسدة كل من مجموعتى الألدهيد والكحول الأول فى جزئ السكر وتحويلها إلى مجموعةكربوكسيل وذلك بإستعمال مواد مؤكسدة متوسطة التركيز مثل حامض النيتريك ٥٠ ٪ وينتج أحماض سكرية ثنائية القاعدية ويشتق أسماء الأحماض السكرية من السكرات بإستبدال المقطع (Ose -) بالمقطع (aric -) فمثلا الجلكتوز بأكسدته بهذه الطريقة – الناتج يسمى galactaric acid



ثالثا : الأحماض اليورونية Uronic acid

تتكون الأحماض اليورونية عند أكسدة مجموعة الكحول الأول الطرفية فقط فى جزئ السكر إلى مجموعة كربوكسيل وعند إجراء هذا التحويل يجب ربط مجموعة الألدهيد وذلك بتفاعلها مع كحول الميثايل لإعطاء مشتق الميثيل جلوكوسيد للمحافظة عليها ثم يعامل السكر بالبروم فى وجود البريدين والصودا الكاوية فيتم أكسدة المجموعة الكحولية فقط – تشتق أسماء الأحماض اليورونية من السكرات

بإستبدال المقطع Ose بالمقطع Uronic فمثلا الحامض اليورونى الناتج من الجلوكوز glucose يسمى glucuronic acid والناتج من الجلكتوز يسمى galacturonic acid

$$O = C - H$$

COOH
glucuronic acid

$$O = C - H$$

COOH
galacturonic

رابعا : الأكسدة بفوق اليودات periodate oxidation

تتميز الأكسدة بفوق اليودات بأنها متخصصة حيث تحدث فصم أو كسر الرابطة بين ذرات الكربون المتجاورة cleavage والحاملة لمجاميع أيدروكسيل أو أيدروكسيل أمينو أو كاربونيل وتتكون نواتج الأكسدة : فورمالدهيد من الكحول الأول أو حامض فورميك من الكحول الثانوى وأمونيا من مجاميع الأمين - ويستخدم هذا التفاعل فى العديد من الإستخدامات سواء فى السكريات الأحادية أو العديدة - فمثلا يستخدم فى تحديد حجم الحلقة (بيرانوز - فيرانوز) - وكذلك فى تحديد وتقدير التركيب البنائى للمركبات الجليكوسيدية وكذلك فى دراسة طول السلسلة أو عدد وحدات السكريات الأحادية فى السكريات العديدة . ويتفاعل البيرايودات مع الجلوكوز وتستهلك ٥ جزيئات فوق اليودات وتنتج جزئ فورمالدهيد وخمس جزيئات حامض فورميك كما فى المثال التالى :-

$$\begin{array}{l} H \\ | \\ C = O \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 5\ HIO_4 \longrightarrow 5\ H-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-OH + H-CHO + 5\ HIO_3$$

فورميك   فورمالدهيد

بينما سكر الفراكتوز (سكريات الكيتوهكسوزات) ينتج ١ مول فورمالدهيد، ٣ مول حامض الفورميك ، ١ مول من مركب مونو جليكوليك أسيد (Monoglycolic acid) (CH_2OH - COOH) كما فى التفاعل التالى :

$$
\begin{array}{l}
CH_2OH \\
| \\
C = O \\
| \\
HO - C - H \\
| \\
H - C - OH \\
| \\
H - C - OH \\
| \\
CH_2OH
\end{array}
+ 4HIO_4 \rightarrow HCHO + 3H - COOH + \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ COOH \end{array} + 4\ HIO_3
$$

فورمالدهيد   فورميك

Ketohexose (fructose)

ولكن عند أكسدة المانيتول (Mannitol) بواسطة البيرأيودات فإنه يستهلك ٥ مول بيرأيودات وينتج ٢ مول فورمالهيد ، ٤ مول حامض فورميك كما فى المثال التالى :

$$
\begin{array}{l}
CH_2OH \\
| \\
HO - C - H \\
| \\
HO - C - H \\
| \\
H - C - OH \\
| \\
H - C - OH \\
| \\
CH_2OH
\end{array}
+ 5\ HIO_4 \rightarrow 2\ HCHO + 4H - COOH + 5\ HIO_3
$$

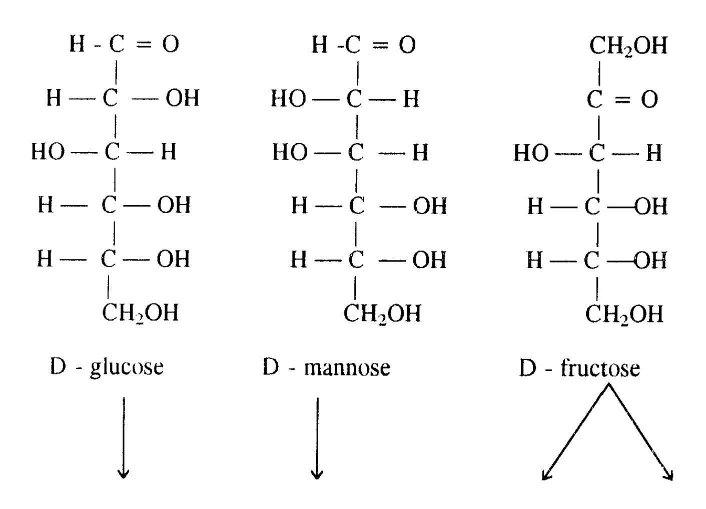
Mannitol (مانيتول)

(٢) - إختزال السكريات الأحادية

تختزل السكريات الأحادية وتكون سكريات كحولية حيث تتحول المجموعة الألدهيدية للألدوزات إلى كحول أول وتتحول المجموعة الكيتونية إلى كحول ثانوى

مع الإحتفاظ بالهيكل الكربونى للسكر ويشتق إسم السكر الكحولى من السكر بإستبدال المقطع Ose بالمقطع itol والأسم العام للسكر الكحولى المحتوى على على ٦ ذرات كربون يسمى Hexitol والمحتوى على خمس ذرات كربون يسمى Pentitol وتتبع نفس القاعدة عند تسمية كل سكر كحولى فمثلا السكر الكحولى الناتج من الجلوكوز glucose يسمى glucitol (سوربيتول) ومانوز يعطى مانيتول بينما السكريات الكيتونية تعطى نوعين من السكرات الكحولية لأن مجموعة الكربونيل بإختزالها تعطى ذرة كربون غير متناظرة وتعطى بالتالى متشابهين ضوئيين فالفركتوز عند إختزاله يعطى سوربيتول ومانيتول .

والسكرات الكحولية من السهل بللورتها وتذوب بسرعة فى الماء ولها مزاق حلو وعلى سبيل المثال سكر السوربيتول المستخدم فى الأغراض الطبية للتحلية كبديل للسكر حيث أنه لا يؤثر على نسبة السكر فى الدم علاوة على أنه مادة طبيعية بخلاف السكارين الذى ثبت أن له بعض الأضرار الصحية فى حالة إستخدامه كبديل للسكر .



CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
H - C - OH	HO - C - H	HO - C - H	H - C - OH
HO - C - H	HO - C -H	HO - C - H	HO - C - H
H - C - OH	H - C - OH	H -C - OH	H - C - OH
H - C - OH	H - C - OH	H - C - OH	H - C - OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
D - sorbitol	D - mannitol	D - mannitol	D - sorbitol

(٣) تأثير القلويات على السكريات

السكريات الأحادية حساسة جدا للقلويات ويعتمد التأثير على تركيز القوى ومدة التعرض له ووجود الحرارة ووجود المواد المؤكسدة ونوع السكر (الدهيدى أو كيتونى) .

ويمكن تلخيص تأثير القلويات فى النقاط التالية :

أولا : عند إضافة كميات قليلة من القلوى (قلوى مخفف) يحدث:

أ – تأكسد للمجموعة الألدهيدية فى وجود أكسجين الهواء الجوى فينتج أحماض سكرية .

ب – تغير فى التركيب البنائى للسكر نتيجة إنتقال بعض الذرات من موضعها إلى موضع أخر فى الجزئ وتتكون أنواع أخرى من السكرات لها نفس العدد من ذرات الكربون وتكون متشابهات فى المحلول . فمثلا تنتقل ذرة الهيدروجين من الكربون المجاور إلى أكسوجين الألدهيد أو الكيتون وتتكون مجموعة أيدروكسيل وكذلك رابطة زوجية بين ذرتى كربون متجاورتين .

ثانيا : عند الظروف القياسية بزيادة تركيز القلوى يحدث كسر فى الجزئ وتتكون مركبات ذات وزن جزيئى صغير ففى حالة الألدوهكسوزات يحدث كسر ما بين ذرتى الكربون الأولى والثانية وينتج فورمالدهيد وسكر خماسي أو يحدث كسر ما بين ذرتى الكربون الثانية والثالثة ويتكون ألدهيد جليكول وسكر رباعى كما فى المعادلات :

الدهيد جليكول				فورمالدهيد
CHO – CH_2OH	⟵	CHO – CHOH – CHOH – $(CHOH)_2$ – CH_2OH	⟶	H – C(=O) – OH
+				+
CHO – $(CHOH)_2$ – CH_2OH				CHO – $(CHOH)_3$ – CH_2OH
سكر رباعى				سكر خماسى

ومن أهم التغيرات السابقة هى التغيرات التى تحدث نتيجة لإنتقال بعض ذرات الأيدروجين من موضع إلى موضع أخر فى الجزئ ويحدث هذا الإنتقال فى المركبات التى تحتوى على مجموعة الدهيد أو كيتون مجاورة لذرة كربون تحمل ذرة أيدروجين ويسمى هذا التغير بإسم ظاهرة لوبرى دى براين Lobry de bruyne rearrangment أو بظاهرة التغير الإينولى (أنولة السكريات) .

ظاهرة لوبرى دى براين (التغير الإينولى)

كما أوضحنا هى عبارة عن إنتقال ذرة ايدروجين من ذرة الكربون إلى مجموعة كربونيل مجاورة لها والمركب الناتج يأخذ شكل Enol

$$\underset{\text{تركيب الدهيدى أو كيتونى}}{-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-} \rightleftharpoons \underset{\text{تركيب اينولى}}{-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=\underset{\underset{H}{|}}{C}-}$$

وتحدث هذه الظاهرة في السكرات وهى مهمة جدا حيث أفادت فى تخليق سكرات جديدة كما أنها أظهرت وجود علاقة بين السكرات الألدهيدية والكيتونية التى تختلف فى ذرة الكربون (١ ، ٢) ومتشابهه فى باق الجزيئ حيث ثبت أن هذه السكرات تتحول إلى بعضها فى الوسط القلوى المخفف .

جلوكوز ⇌ مركب اينولى ⇌ فركتوز
مركب اينولى ⇅ مانوز

أى أن هذه السكريات تشترك بأن لها مركب اينولى واحد فعند معاملة محلول أحد هذه السكريات بقلوى مخفف (٥ ٪) وبعد فترة من الزمن وبتحميض المحلول نجد أن خليط من السكريات الثلاثة بنسب مختلفة فمثلا إذا بدأنا بسكر جلوكوز ١٠٠ ٪ فأنه يعطى بعد الأنولة ٣١ ٪ فركتوز ، ٢,٥ ٪ مانوز بالإضافة إلى الجلوكوز فى نهاية التجربة .

```
  H — C = O              H — C — OH              H — C = O
      |                      ||                      |
 HO — C — H                  C — OH              H — C — OH
      |                      |                       |
 HO — C — H      ⇌     HO — C — H        ⇌     HO — C — H
      |                      |                       |
  H — C — OH              H — C — OH              H — C — OH
      |                      |                       |
  H — C — OH              H — C — OH              H — C — OH
      |                      |                       |
    CH2OH                  CH2OH                   CH2OH
D - mannose           1, 2 enediol form          D - glucose

                             ⇅

                             H
                             |
                        H — C — OH
                             |
                             C = O
                             |
                       HO — C — H
                             |
                        H — C — OH
                             |
                        H — C — OH
                             |
                           CH2OH
                        D - fructose
```

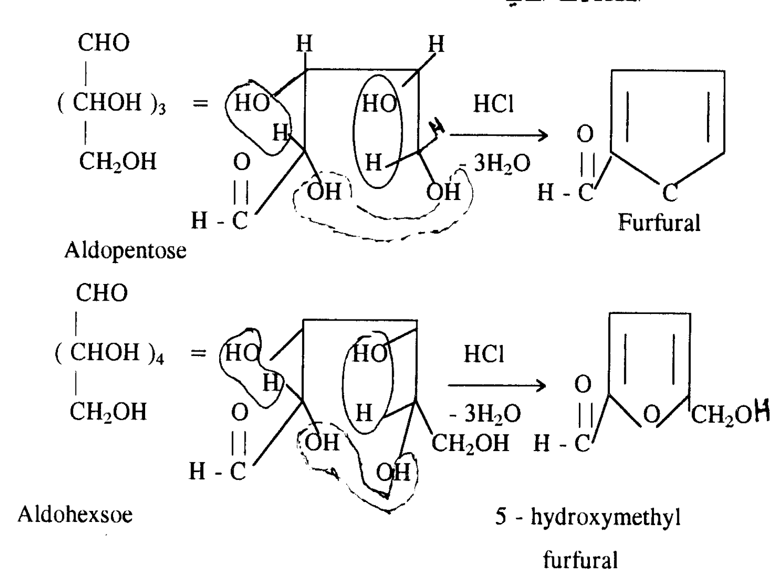
(٤) تأثير الأحماض المعدنية الغير مؤكسدة

١ - يتوقف التأثير على تركيز الحامض - درجة الحرارة - نوع السكر .
فالأحماض المخففة على البارد ليس لها تأثير على السكرات الأحادية أو العديدة والأحماض الأكثر تركيزا فى وجود نسبة كبيرة من السكر الأحادى تحدث ما يسمى بعملية (إعادة تكوين سكرين مع بعض) وتحدث على البارد أو بالتسخين مع تكوين سكر ثنائى ثم عديد

فالجلوكوز عندما يتعرض لأبخرة حامض الأيدروكلوريك يكون جلوكان على عكس ذلك السكرات العديدة لو عرضت لأبخرة الحامض يحدث لها تكسير وتقل درجة تجمعها فالسليلوز يعطى هيدروسيليلوز وهو أقل فى درجة تجمعه عن السليلوز .

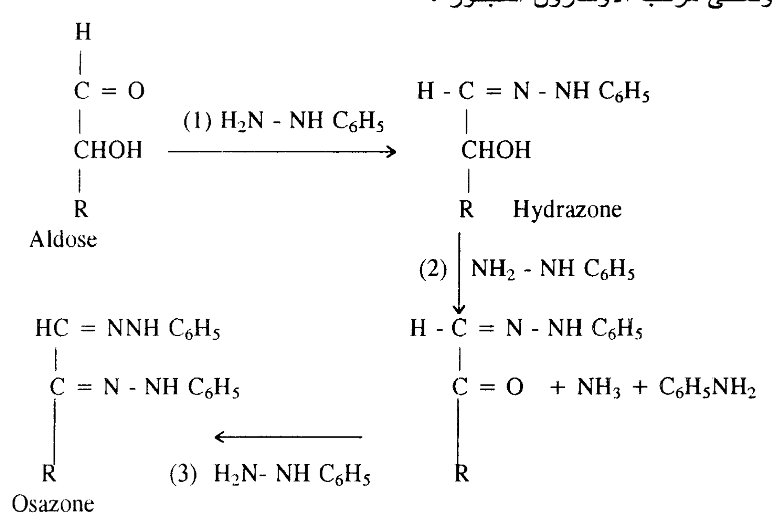
٢ - يحدث تفحم للسكرات الأحادية عند غليانها مع الأحماض المعدنية (١,٥ عيارى ايدروكلوريك أو كبرتيك) بينما السكرات العديدة تتحلل مائيا إلى مكوناتها الأساسية فى السكر الأحادى .

٣ - تقوم الأحماض المركزة على البارد بنزع ثلاث جزيئات من الماء من السكر الأحادى وتعطى نوعين من المركبات الحلقيةحسب نوع السكر فيتكون فورفورال من السكر الخماسى بينما يتكون هيدروكسى ميثايل فورفورال من السكر السداسى سواء الدهيدى او كيتونى كما فى المعادلات التالية



(٥) تكوين الأوسازونات Osazones

تتفاعل السكريات المختزلة الألدهيدية أو الكيتونية مع الفينيل هيدرازين معطية أوسازونات مميزة ويتم التفاعل على ثلاث خطوات - وتختلف الأوسازونات في شكلها البللورى تحت الميكروسكوب فأوسازون السكر الأحادى يختلف عن الثنائى مما ساعد على تمييز السكرات الثنائية عن الأحادية بهذا الإختبار ومن المعروف أن الجلوكوز والفراكتوز والمانوز تعطى نفس الأوسازون ويرجع ذلك إلى التشابه في التوزيع الفراغى لذرات الكربون ٣ ، ٤ ، ٥ ، ٦ فى السكرات الثلاثة وعلى ذلك لا يمكن التمييز بين هذه السكرات وبعضها بإستخدام الأوسازون ويلاحظ أن التفاعل يتم بإستخدام ثلاثة جزيئات . الجزئ الأول يتفاعل مع مجموعة الألدهيد في السكر الألدهيدى أو الكيتون (فى السكر الكيتونى) ثم الجزئ الأخر يستخدم فى أكسدة مجموعة الكحول الثانى فى السكريات الألدهيدية أو مجموعة الكحول الأول فى السكرات الكيتونية ثم تتفاعل مجموعة الكربونيل المتكونة مع الجزئ الثالث وتعطى مركب الأوسازون المتبللور .



ومن الجدير بالذكر بأنه يمكن تحضير السكرات الكيتونية (مثل الفركتوز) من السكرات الألدهيدية (مثل الجلوكوز) إعتمادا على تكوين الأوسازون حيث أنه بتسخين الجلوكوسازون مع حمض HCl المخفف يتحول إلى مركب أوسون Osone والأخير بإختزاله يعطى الكيتوز المقابل .

$$
\begin{array}{c}
C = N - NH\ C_6H_5 \\
| \\
C = N - NH\ C_6H_5 \\
| \\
HO - C - H \\
| \\
H - C - OH \\
| \\
H - C - OH \\
| \\
CH_2OH \\
\text{D - glucosazone}
\end{array}
\xrightarrow[H_2O]{HCl}
\begin{array}{c}
H - C = O \\
| \\
C = O \\
| \\
HO - C - H \\
| \\
H - C - OH \\
| \\
H - C - OH \\
| \\
CH_2OH \\
\text{D - glucosone}
\end{array}
\xrightarrow[Na/Hg \quad HCl]{Red.}
\begin{array}{c}
CH_2OH \\
| \\
C = O \\
| \\
HO - C - H \\
| \\
H - C - OH \\
| \\
H - C - OH \\
| \\
CH_2OH \\
\text{D - fructose}
\end{array}
$$

ثانيا التفاعلات الخاصة بالمجاميع الهيدروكسيلية :

كما سبق ذكره فإن السكريدات الأحادية السداسية أو الخماسية تحتوى على مجاميع هيدروكسيلية – وإحدى مجاميع الايدروكسيل وهى المجموعة على ذرة الكربون الأنومارية (فى الصورة الحلقية) تسمى أيدروكسيل هيمى اسيتالية وهى أنشط فى التفاعلات من بقية مجاميع الهيدروكسيل الأخرى والتى يطلق عليها مجاميع ايدروكسيل كحولية . وهناك بعض التفاعلات تشترك فيها مجاميع الأيدروكسيل الكحولية بالإضافة إلى مجموعة الأيدروكسيل الهيمىاسيتالية وفيما يلى أمثلة لهذه التفاعلات .

(١) – التفاعل مع أندريد حمض الخليك فى وجود كلوريد خارصين لا مائى :

CH2OH → CH2OAc

$(CH_3CO)_2O$

كلوريدخارصين لا مائى

H, OH, H, HOH, HO, H, OH → H, OAc, H, H.OAc, Ac.O, H, OAc

Acetyl - 2, 3, 4, 6 - O - acetyl glucopyranoside (Ac = (- OC - CH_3)

وبالتحليل المائى ينتج المشتقات الأسيتيلية للجلوكوز حيث تنفصل مجموعة الأسيتيل على ذرة الكربون الأنومارية

CH_2OAc → CH_2OAc

[H.OH]

H, OAc, H, H.OAc, AC.O, H, OAc → H, OAc, H, HOH, Ac.O, H, OAc

2, 3, 4, 6 Tetra - O - acetyl - D - glucopyranose

(٢) – الجليكوسيدات Glycosides

تنتج من تفاعل مجموعة هيمى أسيتال السكر فى الصورة الحلقية مع الكحولات فى وجود عامل مساعد مثل حامض الأيدروكلوريك ويطلق على هذه المجموعة (glycosidic OH) ويتكون مخلوط من الألفا والبيتا جليكوسيد ويتكون الجليكوسيد من شقين أحدها كربوهيدراتى (سكر) وشق غير كربوهيدراتى (مجموعة الكحول) ويسمى الأجليكون ويستخدم هذا التفاعل فى المحافظة على مجموعة الألدهيد عند إجراء تفاعل ما على بقية مجموعات السكر حيث أنها قابلة أو

سريعة الأكسدة ولذلك فمن الضرورى قبل إجراء عملية الميثلة (الأيثرة) لأى سكر بإستخدام الصودا الكاوية وثنائى ميثيل سلفات أن تحول مجموعة الهيمى اسيتال إلـى مشتق الجليكوسيد حتى نحافظ على السكر من التسكير من الطرف الألدهيدى ثم بعـد ذلك يجرى التفاعل المطلوب .

وتتكون أيضا الجليكوسيدات من إتحاد OH هيمى أسـيتال مـع OH فـى مركب أخر لتكون أسيتال مـع فقد جزئ مـاء وتسمى الرابطـة الجليكوسـيدية وقـد تتكون فى الوضع ألفا أو بيتا تبعا لوضع مجموعة أيدروكسيل الهيمـى أسـيتال فهـل هى ألفا أو بيتا ويشتق الأسم الخاص لكل جليكوسيد من إسم السكر بإستبدال المقطـع Ose - بالمقطع Side - مع ملاحظة نوع الكحول - نوع السكر ووضـع الرابطـة ألفا أو بيتا كما فى المعادلات التالية :-

$$R-O-H + H-O-R \longrightarrow R-O-R + H_2O$$

2 molecules of an alcohol — an ether

$^{6}CH_2OH$ … $+ H_2O$

1 molecule glucose (α-form) — R-α-glucoside, or 1-R-α-D-glucose

'glucoside' part of molecule — 'alcohol' part of molecule — α or β — $+ H_2O$

maltose

(٣) - الميثلة (الأيثرة) Methylation

تحضر مشتقات الميثيل بمعاملة السكر بواسطة ثنائى كبريتات الميثيل Dimethyl sulphate مع إيدروكسيد الصوديوم ٣٠ ٪ أو يوديد الميثيل فى وجود أكسيد الفضة - وتؤثر هذه المواد على مجموعة الألدهيد أو الكيتون حيث تؤكسدها أو تحدث تغيرات فى تركيب الجزئ ولذلك يجب حمايتها بتكوين مشتق الجليكوسيد كما سبق ذكر ذلك .

وتلعب عملية الميثلة دورا هاما فى تحديد الصيغة التركيبية للسكريات والكربوهيدرات وكذلك تحديد حجم الحلقة عما إذا كانت فيرانوزية أو بيرانوزية ولها أيضا دور هام فى معرفة موضع الرابطة الجليكوسيدية وتحديد الشكل البنائى العام للسكريات العديدة كما سيأتى ذكره فيما بعد .

CH_2OH / H, O / OH, H / HO, OCH_3 / H, OH

$\xrightarrow[\text{Na OH}]{(CH_3)_2SO_4}$

CH_2OCH_3 / H, O / OCH_3, H, H.OCH_3 / CH_3O / H, OCH_3

Methyl glucoside

Methyl - 2, 3, 4, 6 tetra - O - methyl - D - glucopyranoside

$\downarrow$ H.OH

$CH_2O.CH_3$ / H, O / OCH_3, H, HOH / CH_3O / H, OCH_3

2, 3, 4, 6 Tetra - O - methyl - D - glucopyranose

(٤) – أسترات الفوسفات :

وهى أسترات مهمة من الناحية البيولوجية وتتكون نتيجة تفاعل السكرات مع حمض الفوسفوريك ، وعادة تتكون فى الجسم أثناء عمليات التمثيل الغذائى المختلفة للكربوهيدرات ومن أمثلتها ١ – فوسفات الجلوكوز ، ٦ – فوسفات الجلوكوز ، ١ ، ٦ ثنائى فوسفات الفركتوز .

$^6CH_2OH$ … $\xrightarrow{H_3PO_4}$ … $^6CH_2OH$ … $+ H_2O$

D - Glucose

(α Form)

D - Glucose - 1 - P

(α Form)

$^6CH_2O$ (P) … (P)- O . $^6CH2$ … $^1CH_2$. O(P)

D - Glucose - 1 , 6 - di (P)

(a Pyranose compound)

D - Fructose -1, 6 - di (P)

(a Furanose compound)

سكرات الأوليجو Oligosaccharides

هى نوع من الكربوهيدرات تحتوى على عدد غير محدود بالضبط من السكر الأحادى عادة تتراوح ما بين ٢ - ١٠ وحدات مرتبطة مع بعضها بالرابطة الجليكوسيدية . أحيانا تكون متجانسة (نوع واحد من السكر) أو غير متجانسة (أكثر من نوع سكر مرتبطة مع بعضها) . منها سكرات مختزلة حيث تكون مجموعة الهيمى أسيتال فيها حرة وأخرى غير مختزلة أى مجموعة الهيمى أسيتال مرتبطة .

تتحلل سكريات الأوليجو مائيا بالأحماض المخففة وتعطى مكوناتها من السكرات الأحادية . وتوجد أنواع كثيرة من سكرات الأوليجو لكل منها تركيبه الكيميائى الخاص وتختلف عن بعضها تبعا للإعتبارات الآتية :

١ - عدد الوحدات البنائية من السكر الأحادى (٢ - ١٠ وحدة سكر)

٢ - نوع السكر الأحادى (متجانس - غير متجانس)

٣ - نوع وموضع الرابطة هل رابطة من نوع ألفا أو بيتا ١ - ٤ أو ١-٦

٤ - الصفة الإختزالية (مختزل أو غير مختزل)

٥ - نوع الحلقة (بيرانوز أو فيرانوز)

وإرتباط السكرات الأحادية المكونه لسكرات الأوليجو يحدث بفقد جزيئات ماء فهى عملية عكسية للتحليل المائى

$$C_{12}H_{22}O_{11} \underset{}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} 2\ C_6H_{12}O_6$$

وتسمى سكرات الأوليجو على أساس إعتبار أحد وحدات السكر تعمل عمل الكحول والوحدة الثانية تعمل عمل الهيمى أسيتال والوحدة التى ترتبط عن طريق مجموعاتها من الهيمى أسيتال تكون الجليكوسيد فمثلا : السكر المكون من جلوكوز – جلكتوز يسمى جلوكوسيل جلكتوسيد بينما السكر المكون من جلكتوز – جلوكوز يسمى جلكتوسيل جلوكوسيد ولابد من تحديد موضع الرابطة ونوعها فى السكر الثنائى .

السكريات الثنائية Disaccharides

تنتشر هذه المجموعة من السكريات بكثرة فى الطبيعة بالنباتات والحيوانات ويؤدى تحلل كل منها مائيا إلى إنتاج جزئين من السكر الأحادى monosaccharides (هكسوز) وأهم أنواعها سكر اللاكتوز Lactose (سكر اللبن) وسكر المالتوز maltose (سكر الشعير) وسكر السكروز sucrose (سكر القصب أو سكر البنجر) وسكر التريهالوز Trehalose وسكر السلوبيوز ، ويمكن تقسيم هذه المجموعة إلى قسمين على حسب نوع وموضع الرابطة الجليكوسيدية إلى سكريات ثنائية مختزلة وسكريات ثنائية غير مختزلة

أولا : السكريات الثنائية المختزلة :

١ – *سكر المالتوز : Maltose* $C_{12}H_{22}O_{11}$

يسمى أيضا بسكر الشعير ويوجد بنسبة ضئيلة فى معظم النباتات ويظهر بسرعة فى الحبوب المنبتة . كما يوجد فى دقيق القمح والشعير وفى دقيق عدد من النباتات ويحضر تجاريا بالتحليل المائى الحمضى الغير كامل أو الإنزيمى للنشا بواسطة إنزيمات (α - and β - amylase) وتوجد هذه الإنزيمات فى الشعير المنبت حيث ينتج سكر المالتوز . والمالتوز هو سكر ثنائى مختزل يتكون من

وحدتين من الجلوكوز ويتحلل مائيا بالحمض أو بإنزيم المالتيز إلى جلوكوز ويحـدث له ظاهرة الـ mutarotation لأنه يحتوى على مجموعة الدهيد حـرة . والرابطـة من نوع الفا ١ – ٤ .

Maltose (α - Form)

4 - 0 (- D - glucopyranosyl) α - D - glucopyranoside

or 4 - 0 (- D - glucopyranose) α - D - glucopyranoside

سكر المالتوز maltose

٢ - سكر اللاكتوز $C_{12}H_{22}O_{11}$

يوجد فى البان جميع الحيوانـات بنسـبة تصـل إلـى ٥ ٪ تقريبـا ويسـتخرج تجاريا من شرش اللبن بعد التخلص من القشدة والكازين وينصـهر اللاكتوز اللامـائى عند درجـة ٢٠٥ م° تقريبـا ولـه دوران ضوئـى + ٥٥ وهــو مخلـوط إتـزان مـن $(\alpha)_D^T = +90$ للصورة ألفا ، $(\alpha)_D^T = +35$ للصورة بيتا وتحـدث له التغير فى الدوران الضوئى Mutarotation ويختزل اللاكتـوز محلـول فهلنـج ويتحلل مائيا إلى خليـط يشـتمل علـى جزيئـات متسـاوية مـن الجلوكـوز ، الجلكتـوز والرمز البنائى له مرتبط بالرابطة الجليكوسيدية (بيتا ١ ← ٤)

Lactose (β - Form)

Lactose سكر اللاكتوز

٣ - السللوبيوز *Cellobiose* $C_{12}H_{22}O_{11}$

سكر ثنائى مختزل ينتج من التحليل المائى الغير كامل للسيليلوز Cellulose بواسطة الأحماض أو بتحليل السليلوز بواسطة إنزيم السليوليز Cellulase ويتكون السللوبيوز من وحدتين من الجلوكوز - B - D glucopyranose مرتبطين مع بعض بالرابطة (β - 1 → 4) .

ويمكن إثبات ذلك عن طريق تحليل السللوبيوز بواسطة إنزيم الأملسين الخاص بمهاجمة الروابط الجليكوسيدية من النوع بيتا وكذلك بتحضير octamethyl cellobiose ثم تحليله مائيا ينتج 2, 3, 4, 6, - tetra - o methyl - D - glucose وكذلك المشتق ثلاثى الميثيل - 2, 3, 6, - tri - o methyl - D - glucose مما سبق يتضح أن الرمز البنائى للسليلوز كالآتى :

Cellobiose

٤ - جينتيوبيوز : Gentiobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$

يوجد فى بعض الجليكوسيدات الطبيعية مثل الأميجدالين ولذا يسمى أميجدالوز وهو يتكون من وحدتين β - D - glucopyranose مرتبيتطين مع بعضهم برابطة جليكوسيدية بيتا ١ - ٦ ، ويسمى

6 - 0 - D - glucopyranosyl β - D - glucopyranoside ورمزه كالآتى :

Gentiobiose

ثانيا : السكريات الغير مختزلة

١ - السكروز : Sucrose

يسمى أيضا باسم سكر القصب وهو أكثر السكريات إنتشارا فى المصادر الطبيعية وينتشر فى عصارات النباتات مثل قصب السكر والبنجر والذرة السكرية

والدقيق والفراولة والفواكه الناضجة وكذلك فـإن عسـل النحـل يحـوى سـكر محـول (مخلوط من جلوكوز وفراكتوز بنسب متساوية) وهو سكر غير مخـتزل - يرتبـط الجلوكوز مع الفراكتوز عن طريق إتحاد مجموعة أيدروكسـيل هيمـى الأسـيتال فـى الجلوكوز مع أيدروكسيل رقم (٢) فى الفركتوز لتكوين جزئ السكروز .

بتحليـل السـكروز إلـى الجلوكـوز والفراكتـوز بواسـطة إنزيـم β - فراكتوفيرانوسيديز β - Fructofuranosidase وجد أن محلول السـكروز يؤثـر على الضوء المستقطب جهـة اليميـن بينمـا نواتـج تحليلـه مائيـا يؤثـر علـى الضـوء المستقطب ناحية اليسار ولذلك يسمى invert sugar وهو السكر المحول .

Sucrose سكروز

وعند تحليل السكروز (+ يمينى الدورة) بواسطة الأحماض المخففة ينتـج سكر محول Invert sugar وقد إشتق هذا الإسم من طبيعة النشاط الضوئى للسـكر الناتج حيث أنه سكر يسارى الدورة (-) ونظرا لتحول النشاط الضوئى من (+) إلى (-) لذا فسمى هذا المحلول بالسـكر المحـول . ولتفسـير هـذه الظـاهرة يمكـن

القول بأن السكروز عند تحليلـه مائيا ينتـج D – جلوكوبيرانوز + ٥٢,٥ ، D – فراكتوفيرانوز اليمينى الدورة أيضا ولكن هذا المركب الأخير غير ثابت سرعان ما يتحـول إلـى المركـب الأكـثر ثباتـا وهـو D – فراكتوبـيرانوز اليسـارى الـدورة (– ٩٢ °) ويكـون السـكر المحـول النـاتج ذو نشـاط ضـوئـى عبـارة عـن متوسـط النشاط الضوئى للسكرين المكونين له تقريبا وحيث أن المركب اليسارى الدورة أكبر لذا فإن الناتج يكون سكر يسارى الدورة (سكر محول) .

سكروز + ماء ⟵ (+) جلوكبيرانوز + (+) فراكتوفيرانوز

٦٦,٥ °　　　(+) ٥٢,٥ °　　　↓

فراكتوبيرانوز (– ٩٢ °)

سكر محول – ٢٨,٢ °

٢ – *سكر التريهالوز Trehalose*

وهو سكر ثنائى غير مختزل يتكون من وحدتين مـن الجلوكـوز ومرتبطـان عن طريق مجموعتى الهيمى أسيتال على ذرتى الكربون ١ ، ١ فهو بذلك سكر غير مختزل ويوجد التريهالوز بالطحالب والنباتات الدنيئة والرابطة من نوع ألفا D - α - glucopyranose - ولا يوجد به مجموعة ألدهيد حرة .

السكريات الثلاثية Trisaccharides

سكر الرافينوز Rafinose

يوجـد سـكر الرافينـوز فـى بـادرات القمـح النـابت بنسـبة ٧ ٪ وقـد أمكـن الحصول عليه من متخلفات عمليـات تنقيـة سـكر البنجـر . سـكر الرافينـوز سـكريد

ثلاثى غير مختزل ، يتحلل مائيا بواسطة الإنزيمات إلى ناتجات تختلف بإختلاف الإنزيم – ويتركب من ثلاث وحدات من السكريدات البسيطة وهى :

α - D - galactopyranose - α - D - glucopyranose - β - D - fructofuranose

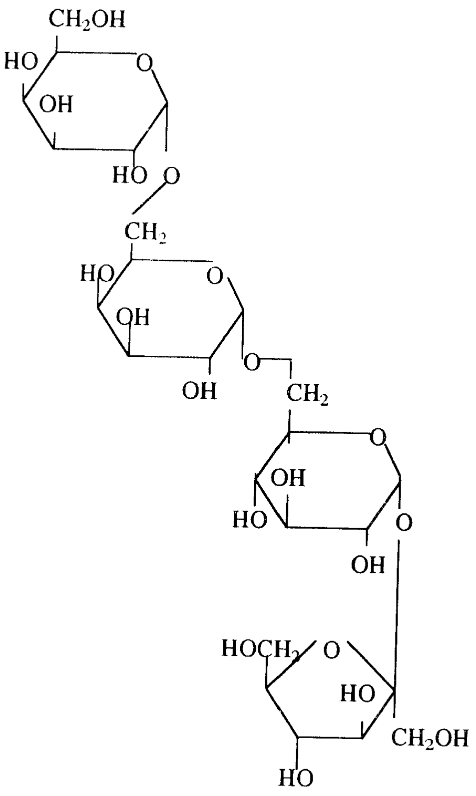
ورمزه البنائى كالتالى :

Rafinose

السكريات الرباعية Tetrasaccharides

الستاكيوز : Stachyose

وهو سكر رباعى غير مختزل ، ينتشر فى كثير من النباتات فيوجد فى بتلات الياسمين وفى فول الصويا – يتركب من أربع وحدات من السكريات الأحادية وتركيبه البنائى كالتالى :



α - D galactopyranosyl - (1 → 6) - D - galactopyranosyl . (1 → 6) α - D - glucopyranosyl - (1→ 2) - β - D - fructofuranoside

Poly Saccharides السكريات العديدة

يشمل هذا القسم من المواد الكربوهيدراتية مجموعة كبيرة من المركبات منتشرة فى سائر المملكتين النباتية والحيوانية .

تتكون من إتحاد عدد كبير من وحدات السكريات الأحادية مرتبطة مع بعضها بروابط جليكوسيدية ، ويكون هذا الإرتباط عن طريق اتحاد مجموعة الـ (OH -) الهيمى أسيتال من أحد الوحدات مع الـ (OH -) كحول عادية فى وحدة أخرى وعلى ذلك يكون عدد الروابط الجليكوسيدية فى المركب هو عبارة عن عدد جزيئات السكريد الأحادى – ١ وقد تكون هذه الروابط من نوع ألفا كما فى جزئ النشا Strach أو من نوع بيتا (β –) كما فى السليلوز Cellulose .

يسمى السكر العديد جليكان Glycan وهى مشتقه من لفظ glycose ومعناها سكر بسيط ، ولكل سكرعديد إسم خاص به – ولكن توجد أسماء تدل على نوع الوحدات البنائية المكونة للسكر العديد .

يشتق إسم السكر العديد من إسم السكر الأحادى المكون له بإستبدال المقطع (ose) بالمقطع (an -) فالسكر العديد المكون من الجلكتوز يسمى جلكتان ومثلها زيلان ومانان .

والسكرات العديدة المكونة من الجلوكوز تسمى جلوكان كما تسمى دكستران .

وإذا إحتوى السكر العديد على على نوعين من السكريات الأحادية فيسمى بإسمهما فالسكر العديد المكون من الجلكتوز والمانوز يسمى جلكتومانان ويمكن تسميتة أيضا مانوجلكتان .

وعادة يكتب إسم المصدر بجانب إسم السكر العديد للتمييز بينهما إذا وجدت إختلافات مثل مانان الخميرة الذى يتكون بواسطة أنواع من الخميرة .

وتقسم السكريات العديدة على حسب تركيبها البنائى إلى قسمين هما :

١ – القسم الأول ويسمى Homopolysaccharide

وقسم هوموبولى سكريد يدخل فى تركيبه نوع واحد من السكريات الأحادية ومنها النشا – الجليكوجين – لجنين – سليلوز وجميعها يدخل فى تركيبها الجلوكوز فقط وكذلك سكر عديد يسمى الأنيولين ويدخل فى تركيبه الفراكتوز وكذلك سكريات مانان – جالاكتان – أرابان – زيلان وجميعها سكريات عديدة تدخل فى تركيبها السكريات الأحادية مانوز – جالاكتوز – أرابينوز – زيلوز على التوالى .

٢ – القسم الثانى ويسمى Heteropolysaccharide

وقسم هيتروبولى سكريد يدخل فى تركيبه سكريات أحادية مختلفة وليست من نوع واجد وإلى هذا القسم ينسب السكريات العديدة مثل هيمى سيليلوز – الصمغ النباتى – البكتين ..... إلخ .

أمثلة للسكريات العديدة المتجانسة

١ – النشا Starch :

يعبر من السكريات العديدة الهامة من الناحية الإقتصادية والغذائية ويعتبر من المواد المختزنة بدرنات البطاطس وحبوب الأرز والقمح والذرة والشعير ويوجد فى أنسجة النباتات الراقية بنسب مختلفة ويتكون الكلوروبلاست من السكريات الأحادية المتكونة من خلال عملية التمثيل الضوئى فيوجد النشا فى حبوب الأرز بنسبة ١٢ – ٢٠ ٪ .

ويوجد النشا بالنبات على صورة حبيبات ذات قطر يتراوح بين ٠,٠٠٢ – ٠,١٥ ملليميتر وبهذا تختلف قطر حبيبة النشا على حسب نوع النبات .

ويتلون محلول النشا الساخن والمبرد مع اليود المذاب فى يوديد البوتاسيوم بلون أزرق وبتحليل النشا بواسطة الأحماض يعطى فى النهاية سكر أحادى α - جلوكوز ويحتوى النشا على كمية قليلة من الفوسفور بنسبة تتراوح بين ٠,٠٠٢ - ١٦ ٪ حيث وجد فى صورة مرتبطة مع الجلوكوز الداخل فى تركيب النشا .

وعند تسخين محلول النشا يعطى محلول غروى وذلك عند درجة حرارة تتراوح بين ٥٥ - ٨٠ ° م وهذا يتوقف على نوع النشا .

التركيب البنائى للنشا :

يتركب جزئ النشا من مركبين هما الأميلوز amylose وهو المركب الداخلى بجزئ النشا ومن خواصه الذوبان فى الماء ويعطى لون أزرق مع اليود وأما المركب الخارجى فيسمى أميلوبكتين amylopectin وهو غير ذائب فى الماء البارد ولكن مع الماء الدافئ يعطى محلول غروى ومع اليود يعطى لون بنفسجى .

ونسبة الأميلوز بحبيبات النشا تتراوح بين ١٥ - ٢٥ ٪ وأما الأميلوبكتين فنسبته ٧٥ - ٨٥ ٪ .

والتركيب الكيماوى للأميلوز عبارة عن وحدات جلوكوز من النوع α - D- جلوكوبيرانوز مرتبطة مع بعض عن طريق الرابطة الجليكوسيدية من النوع (α - ١ - ٤ والأميلوز وزنه الجزيئى يتراوح بين ٢٠٠٠٠ - ١٠٠٠٠٠ ورمزه هو :

oooooooooooooooooooooooooooooooooooooooooo

Amylase type of structure , glucose units in a chain

طرف غير الدهيدى   طرف الدهيدى

جزئ الأميلوز

ويتكـون الأميلوبكتيـن Amylopectin أيضـا مـن وحـدات ألفـا D جلوكوبيرانوز مرتبطة برابطة جليكوسيدية ألفا ١ – ٤ لتكون سلاسل قصيرة تسـمى شعب وطولها يتراوح بين ٢٥ – ٣٠ وحدة جلوكوز . وترتبط السلاسل القصيرة مع بعضها برابطة جليكوسيدية ألفا ١ – ٦ لتكون سلاسـل متشـعبة محتوية علـى أفـرع عديـدة . لـذا فإنـه فـى حالـة الأميلوبكتيـن نجـد أن لكـل سلسلة قصـيرة طـرف غـير الدهيدى ولذا تحتوى على عدد من الأطراف الغير الدهيدية يساوى عدد السلاسل القصيرة (الشعب) ويحتـوى الأميلوبكتيـن علـى طـرف الدهيـدى واحـد وهـو طرف الشعبة الأخيرة . أما الأطراف الألدهيدية للشعب الأخرى فهى تتصل بالشعبة التى تليها برابطة جلوكوسيدية ألفا ١ – ٦ كما هو مبين فى الرسم التالى . وقد أمكن إثبات التركيب الكيميائى لكل من الأميلوز والأميلوبكتين بطريقة سكريات الميثيل Methylated sugars وتحليلها مائيا حيث تعطى الأميلوز ٢ ، ٣ ، ٦ ثلاثـى ميثـايل و ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٦ رباعى ميثايل ، ٢ ، ٣ ، ثنائى ميثايل ألفا D جلوكوبيرانوز مما يدل على أنه فى حالة الأميلوز تكـون الرابطـة الجليكوسيدية فـى

الموضع ١ – ٤ والجزئ غير متشعب بينمـا فـى حالـة الأميلوبكتيـن تكـون الرابطـة الجليكوسيدية فى المواضع ١ – ٤ وكذا ١ – ٦ ولذلك فالجزئ يكون متشعب .

جزئ الأميلوبكتين

<u>خواص الأميلوز والأميلوبكتين : –</u>

يذوب الأميلوز فى الماء كما يعطى لون أزرق عند معاملتـه بمحلـول اليـود ومحاليله تحول الضوء المستقطب جهـة اليميـن بينمـا الأميلوبكتيـن يـذوب فـى المـاء مكونا محاليل سميكة القوام ويعطى لـون أزرق بنفسـجى مـع اليـود ومحلولـه يمينـى الدورة والوزن الجزيئى للأميلوبكتين أكبر بكثير من الأميلوز .

وعنـد إجـراء التحليـل المـائى علـى النشـا بغليانـه مـع محلـول مخفـف مـن الحمض فإنه يتحول إلى أنواع عديدة من الدكسترين ثم إلى المالتوز وأخيرا يعطـى جلوكوز.

نشا ⟵ أميلودكسترين ⟵ اريثرودكسترين ⟵ اكرود دكسترين ↓ مالتوز ⟵ جلوكوز (HOH)

ويمكن إستخدام إختبار اليود لتتبع مراحل التحليل المائى . إذ أن اللون الذى يتكون مع اليود يتغير من الأزرق إلى الأحمر الضارب للزرقة إلى الأحمر إلى الأحمر الباهت وأخيرا يختفى اللون تماما ولا يعطى الأكرودكسترين أو المالتوز أو الجلوكوز أى لون مع اليود .

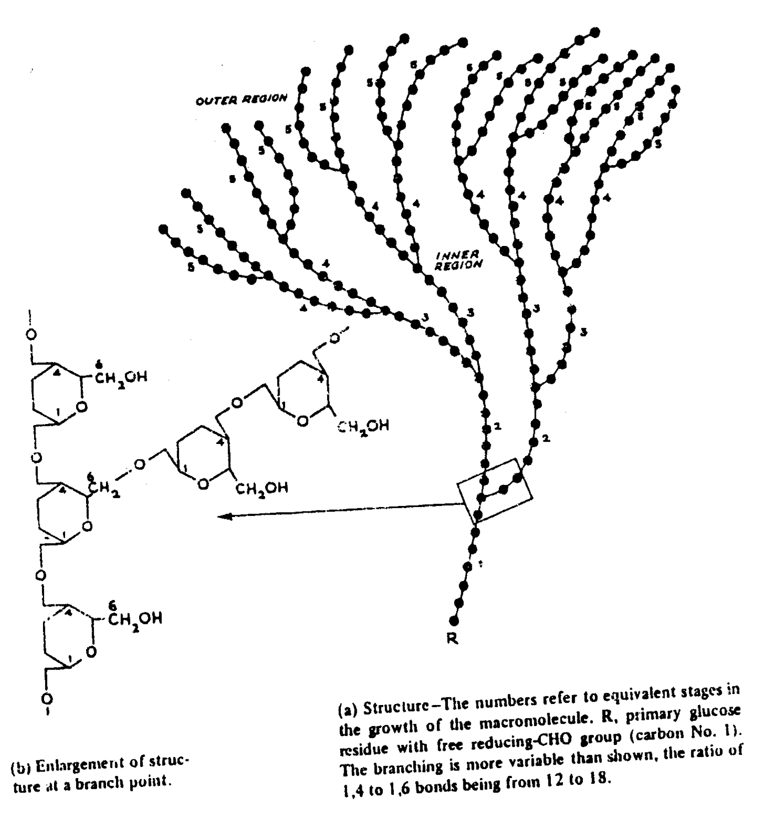
٢ - الجليكوجين : Glycogen.

ينتشر الجليكوجين بكثرة فى الأنسجة الحيوانية خاصة الكبد والعضلات ويعطى لون أحمر أو بنى مع اليود وبتحليله مائيا ينتج سكر الجلوكوز . ومن الناحية البيوكيميائية يعتبر الجليكوجين من أهم المركبات العضوية فى جسم الكائن الحيوانى .

ويتحلل جليكوجين الكبد إلى سكر جلوكوز الذى يمر بالتالى فى الدورة الدموية إلى الأنسجة المختلفة كما يعتبر جليكوجين العضلات المصدر الرئيسى للطاقة اللازمه لأنقباض العضلات .

التركيب الكيماوى :

يتكون الجليكوجين من وحدات م - جلوكوبيرانوز والرابطة بين الوحدات فى السلاسل البسيطة المكونه له من نوع (الفا ١ ← ٤) وتتكون كل سلسلة بسيطة من ١٢ وحدة بنائية وهذه السلاسل ترتبط مع بعضها بروابط ألف (١ ← ٦) وتعطى شعب وكل شعبة تحوى ١٢ وحدة سكر أحادى جلوكوز وهو يشبة جزئ الأميلوبكتين وأكثر منه تفرعا .



(a) Structure–The numbers refer to equivalent stages in the growth of the macromolecule. R, primary glucose residue with free reducing-CHO group (carbon No. 1). The branching is more variable than shown, the ratio of 1,4 to 1,6 bonds being from 12 to 18.

(b) Enlargement of structure at a branch point.

Glycogen : الجليكوجين .

٣ – السيليلوز : Cellulose

يعتبر السيليلوز المكون الرئيسى للأجـزاء الليفيـة فـى النباتـات حيـث يوجـد علـى هيئـة أليـاف مرتبطـة مـع بعضهـا بمـواد لاصقـة بعضهـا كربوهيدراتيـة مثـل

الهيمسيليلوز والمواد البكتينية والبعض غير كربوهيدراتية مثل اللجنين والراتنجات والشموع . وهو أكثر المركبات العضوية إنتشارا فى الطبيعة فيصل فى شعرة القطن إلى ٩٩ ٪ والأخشاب ٤٠ – ٥٣ ٪ وفى مخلفات المزرعة مثل حطب القطن والذرة وقش الأرز تصل نسبته فى المتوسط ٣٠ – ٤٠ ٪ وعند التحليل المائى للسيليلوز بالأحماض المعدنية القوية يعطى وحدات م – جلوكوز . فهو يتكون من وحدات D – جلوكوبيرانوز ترتبط مع بعضها برابطة بيتا (١ ← ٤) غير متفرع. كما أن بعض الكائنات البكتيرية تحتوى على إنزيم Cellulase له القدرة علىتحليل السيليلوز وهو لا يوجد فى الحيوانات الراقية . وترجع قدرة الحيوانات المجترة على هضم السيليلوز وإستعماله كغذاء إلى وجود الكائنات الدقيقة فى قناتها الهضمية والتى تفرز الإنزيم الذى يحلل السيليلوز إلى جلوكوز وبعض النواتج الأخرى .

Cellulose type structure,
4-D-glucopyranosyl-β-D-glucopyranoside linkages

التركيب الكيميائى لجزيئ السيليلوز

السيليلوز الطبيعى يشتمل على ثلاث مكونات Fractions هى ألفا وبيتا وجاما سليلوز :

أ – الفا سيليلوز : Alpha cellulose

وهو الجزء من الألياف السليلوزية الذى لا يذوب فى محلول ١٧,٥ ٪ من أيدروكسيد الصوديوم – وهذا الجزئ يتكون من سليلوز نقى كما فى الرمز السابق – ويتميز بكبر جزيئاته وله درجة بلمرة أكثر من ٢٠٠ .

ب – بيتا سليلوز : _Beta cellulose

وهو الجزء من الألياف السليلوزية التى تذوب فى محلول ١٧,٥ ٪ من أيدروكسيد الصوديوم و لكنه يرسب عند تحميض المحلول ، وهو يشمل السليلوز الذى حدث له تكسير كيميائى جزئى ، وكذلك بعض أنواع من الهيمى سليلوز – ويتميز بيتا سليلوز بأن له درجة بلمرة تتراوح من ١٠ – ١٥٠ وأحيانا ٢٠٠ .

جـ – جاما سليلوز Gama - cellulose

وهو مجموعة من المكونات التى تذوب فى ١٧,٥ ٪ من أيدروكسيد الصوديوم ولا يمكن ترسيبها بتحميض المحلول ، وتتكون من أنواع من الهيمى سليلوز ، ويتميز بصغر وزنه الجزيئى وله درجة بلمرة – ١٠ فأقل .

خواص السليلوز :

لا يذوب السليلوز فى الماء ولا فى المذيبات العضوية ولكنه قابل للذوبان فى محلول أيدروكسيد النحاسيك النشادرى Copper ammonium hydroxide ويسمى (Schweizer reagent) .

بعض مشتقات السليلوز:

١ – خلات السليلوز : _Cellulose Acetate

وهى أسترات السليلوز مع حمض الخليك ، وتحضر بتفاعل أندريد حمض الخليك مع السليلوز فى وجود حامض الكبرتيك كعامل مساعد ، ويمكن إزالة الكمية الزائدة من عامل الأستلة بغسل الناتج بالماء .

$H_2COO\text{-}CH_3$ ... $H_2CO.OC\text{-}CH_3$ ... $H_2C\text{-}OOC\text{-}CH_3$

$CH_3CO.O$ ... $O.OC.CH_3$ ... $OOC\text{-}CH_3$ ... $OOC.CH_3$ ... $OOC\text{-}CH_3$

$OOC\text{-}CH_3$ ... $OOC\text{-}CH_3$ ... $OOC\text{-}CH_3$

N = 3000 units

يختلف عدد مجموعات الخلات فى الجزئ الناتج حسب نوع التفاعل ، فقد تتفاعل كل مجموعات الهيدروكسيل مع الخلات أو بعضها فقط .

أسيتيل السليلوز الناتج لا يذوب فى الماء ، ولكنه يذوب فى المذيبات العضوية مثل الأسيتون والكلوروفورم وناتج الإذابة يستعمل فى صناعة البلاستيك Plastic المشابه للسليولويد Celluloid وفى صناعة أفلام السنيما وكذا يستخدم فى صناعة بعض أنواع الحرير الصناعى المعروف باسم خلات الرايون Acetat Rayon .

٢ – نترات السيليلوز :

تعرف هذه الأسترات بالنتروسليلوز وتتكون من معاملة السليلوز بحمض النتريك المركز (فى وجود حمض الكبرتيك كعامل مساعد) على درجات حرارة منخفضة . تتفاعل مجموعات الأيدروكسيل للسليلوز مع حمض النيتريك مكونه أسترات قد تكون سليلوز أحادى أو ثنائى أو ثلاثى النترات حسب ظروف التفاعل ، ويسمى السليلوز الأحادى النترات باسم كلوديون القطن Collodien Cotton أو البيروزيلين Proxylin ويسمى خليط نترات السيليلوز المحتوى على ١٣ ٪ أزوت

بإسم قطن المدافع Gun - Cotton تستخدم فى عمل المفرقعات ، وإذا عوملت النترات العليا للسيليلوز بالكافور Campher والتسخين فإنه يتكون مادة السليولويد يمكن صبها فى قوالب على شكل أشرطة وتكون شفافة بعد التبريد وهذه المادة تستعمل فى صنع بعض أدوات الزينة وكذلك فى عمل البلاستيك وهى قابلة للإشتعال .

Cellulose trinitrate

٣ – زانثات السلسلوز : Cellulose xanthate

تتكون زانثات السليلوز بمعاملة السيليلوز بمحلول أيدروكسيد الصوديوم المركز فيتكون السيليلوز القلوى alkali cellulose وذلك بإستبدال ذرة هيدروجين من مجموعة الكحول الأول بذرة صوديوم ويختلف الناتج فى خواصه عن السيليلوز نفسه حسب المعادلة التالية :

$$R - OH + NaOH \longrightarrow R - O - Na + H_2O$$

سليلوزات الصوديوم

هذا ويمكن تفاعل باقى مجموعات الهيدروكسيل الحرة الموجودة فى جزئ السليلوز مع القلوى – حيث يتكون ملح (سليلوزات الصوديوم) ثم تزال الكمية الزائدة من القلوى – ويترك ٤٨ ساعة بعدها يعامل السيليلوز القلوى بواسطة ثنائى

كبريتيد الكربون حيث يتفاعل معه ويكون زانثات السيليلوز Cellulose xanthate وهى المستخدمة فى صناعة الحرير الصناعى (حرير الفسكوز Viscose) كما أنها قابلة للذوبان فى الماء .

$$R - O - Na + CS_2 \longrightarrow R - O - \overset{\displaystyle SNa}{\overset{|}{C}} = S$$

Cellulose xanthate

ثم تمرر بعدة حطوات يتم فى نهايتها الحصول على ألياف على صورة خيوط متصلة .

ثانيا : السكريات العديدة الغير متجانسة .

هناك العديد من السكريات العديدة الغير متجانسة سواء فى المملكة النباتية أو الحيوانية سنذكر منها بعض الأمثلة التالية :

١ – المواد البكتينية Pactins

تشمل الموادالبكتينية Pectic substances عدة مكونات كربوهيدراتية ، تمتاز محاليلها بالقوام السميك ، وتوجد منتشرة ضمن مكونات الهيمى سليلوز فى جدر الخلايا النباتية ، وتوجد بكمية كبيرة فى قشرة ثمار الموالح (٢,٥ – ٤ ٪) وفى ثمار الجوافة والتفاح (١,٥ – ٢،٥) ، كما توجد بكثرة فى ألواح وقشرة ثمار التين الشوكى وتوجد كذلك فى لب البنجر (١ ٪) وفى الجزر (٠,٦٢ ٪) وفى بعض الدرنات مثل البطاطا بنسبة قليلة .

ويوجد ضمن جدر الخلايا سكر عديد غير متجانس يطلق عليه بروتوبكتين protopectin لا يذوب فى الماء ويعتقد أنه متصل بالسليلوز ويكثر وجود

البروتوبكتين فى بعض الثمار مثل التفاح وفى قشور ثمار الموالح ، وعند نضج الثمار أو بتسخينها فى ماء حمضى يتحول البروتوبكتين إلى بكتين والأخير يذوب فى الماء حيث يمكن فصله من محلوله المائى بواسطة الكحول أو الأسيتون فيترسب فى صورة هلامية ويستعمل البكتين بكثرة فى الصناعات الغذائية .

والمواد البكتينية عبارة عن مخلوط من عدة أنواع من السكريات العديدة أساس تكوينها حامض البكتيك .

ويتركب حامض البكتيك Pectic acid من إتحاد عدد كبير من وحدات α - D galacturonic acid مرتبطة مع بعضها بروابط (α -1- → 4) حسب الرمز التالى :

N = 100 units Pectic acid

وتنتج هذه الأحماض اليورونية من أكسدة سكر الجلكتوز من المجموعة الكحولية الأولى أثناء العمليات الحيوية ، ويلاحظ أن مجاميع الكربوكسيل فى حامض البكتيك تكون على الحالة الحرة ، وعلى ذلك يكون لها القدرة على الإتحاد مع العناصر المعدنية الموجودة فى الأنسجة مثل الكالسيوم أو الباريوم وعلى ذلك تتكون مادة بكتات الكالسيوم التى ترسب على هيئة (جل) - ويجب ملاحظة أن الوزن الجزيئى لحامض البكتيك مرتفع ويتراوح من ٢٥٠٠٠ - ٥٠٠٠٠ ويختلف مقداره

تبعا لمصدره ، ويمكن تحضيره من البكتين Pectin وكذلك من البروتوبكتين وذلك بالتحليل المائى لمادة البكتين بواسطة إنزيم بكتيز Pectase الذى يوجد فى كثير من الفواكه ، ولوحظ أيضا أن إنزيم البكتينيز Pectinase الموجود فى حبوب الشعير النابتة يحلل حامض البكتيك إلى وحدات البناء الأساسية المكونة لهذا الحامض – ويلاحظ كذلك أن حامض البكتيك عديم الذوبان فى الماء .

البكتين : _Pectin

يحتوى البكتين الخام على عدد من السكريات العديدة المصاحبة مثل سكر الأرابان والجلكتوزان وغيرها ، وللحصول على البكتين من مصادره يجرى إستخلاصه بمحاليل قلوية مخففة وفى هذه الحالة يوجد مختلطا مع أنواع مختلفة من السكرات العديدة ولإستخلاصه على حدة يستعمل محلول ٥ ٪ أكسالات الأمونيوم بالتسخين ثم يرسب من المستخلص بإضافة بضعة أحجام من كحول الإيثايل .

ويوجد البكتين فى الثمار الناضجة ، وهو قابل للذوبان فى المحاليل المائية ، وقبل نضج الثمار يوجد البكتين على حالة غير ذائبة فى المحاليل المائية ويسمى بروتوبكتين Protopectin وأثناء نضج الثمار تؤثر عليه أنواع خاصة من الإنزيمات وتحوله إلى بكتين ، كما يمكن تحويله إلى بكتين ، بالمعامله بالأحماض تحت ظروف خاصة بحيث لا تتحلل الوحدات البنائية المكونة للبكتين .

يتركب البكتين من استرات الميثايل لحمض البكتيك وتختلف نسبة إستر الميثايل به تبعا لمصدره ، وتبعا لتعرضه للتحليل المائى ورمز البكتين البنائى كالآتى :

N = 100 units Pectin

وتختلف أنواع البكتين عن بعضها تبعا لمصدرها وطريقة تحضيرها حيث تتفاوت فى طول السلسلة أى فى الوزن الجزيئى الذى يتفاوت من (٢٥٠٠٠ - ٢٠٠٠٠٠) ، كما تتفاوت فى درجة أسترة المجاميع الكربوكسيلية .

٢ - هيمى سليلوز Hemicellulose :

عبارة عن سكر عديد يوجد بأحطاب الأشجار وفى خشب بعض الأشجار ويشبه السليلوز ولكن يدخل فى تركيبه كثير من السكريات الأحادية مثل D - زيلوز - D - أرابينوز - D - جالاكتوز - D - مانوز - D جلوكوز .

٣ - الصمغ النباتى Plant gums

يسمى بالصمغ العربى ويوجد ببعض قشور الأشجار وهو يتركب من العديد من السكريات الأحادية حيث بتحليله مائيا يعطى D - جالكتوز - D - أرابينوز - زيلوز - حامض جلوكورونيك وحامض D - جالاكتورونيك .

الباب الثانى

البروتينات Proteins

مقدمة :

البروتينات مركبات، عضوية نتروجينية معقدة التركيب ومن اكثر المواد العضوية وجودا في الخلاية الحية- حيث تمثل الطائفة الثانية من المركبات العضوية بالخلية من حيث الكمية (تمثل ٤٠ - ٥٠ ٪ من المادة الجافة) الا انها من حيث القيمة تعتبر الأولى بل الأساسية . وتتكون البروتينات من عناصر الكربون والهيدروجين والأكسجين والأزوت وكذلك الكبريت كما أن بعضها يدخل فى تركيبه الفوسفور وبعض عناصر الفلزات مثل النحاس والحديد .

والبروتينات تختلف أنواعها تبعا لإعتبارات كثيرة حيث تتكون من إتحاد عدد كبير من الأحماض الأمينية بروابط ببتيدية وبذلك تنتج بروتينات ذات أوزان جزيئية مختلفة - هذا بجانب أن بعض البروتينات ترتبط مع المركبات الكربوهيدراتية وتسمى جليكوبروتين أو مع المركبات الدهنية وتسمى ليبوبروتين أو مع الفوسفور وتسمى فوسفوبروتين (نيكلوبروتينات) وجميع المواد الغذائية تحتوى علي بروتينات ولكن تختلف نسبة وجودها فمثلا الأغذية الحيوانية مثل اللحوم واللبن والبيض والأسماك تحتوى على نسبة مرتفعة من البروتينات وتعتبر البقوليات مثل الفول والفاصوليا والعدس والحمص وفول الصويا من الأغذية النباتية التى تحتوى على نسب مرتفعة نسبيا من البروتينات - أما الحبوب فتعتبر مصادر فقيرة فى محتواها من البروتين وكذلك الخضروات والبذور الزيتية .

وبـالتحليل المـائى للبروتينـات بإسـتخدام الأحمـاض أو القواعـد وكذلـك بالإنزيمـات المتخصصـة تنتـج مـواد أقـل تعقيـدا حيـث تتـدرج مـن بروتينـات – بروتيوزات – ببتونات عديدة وأخيرا أحماض أمينية α - amino acids تختلـف فى النوع والعدد حسب نوع البروتين المنحل . وقد أمكن التعـرف علـى حوالـى ٢٠ – ٣٠ حامض أمينى تدخل فى تركيب البروتينات الطبيعية كلها من نوع الفا يسارى من بين حوالى أكثر من مائة حامض أمينى موجودة فى الطبيعة .

ويتضح من نواتج التحلل المائى أن الأحماض الأمينية هى الوحدات البنائيـة الأولـى لجزئ البروتين – لذلك فـإن دراسـة البروتينـات تتطلـب معرفـة أنـواع الأحماض الأمينية المختلفة وإرتباطها ببعضها وتتابعها فى السلسـلة الببتيديـة وكذلـك دراسة الخواص الطبيعية الكيميائية لها .

الأحماض الأمينية Amino acids

تعتبر الأحماض الأمينية مواد عضوية تمتـاز بوجـود مجموعـة كربوكسـيل (-COOH) حامضية ومجموعة أمين قاعدية (NH_2 -) ويختلـف موضـع مجموعة الأميـن بالنسبة لمجموعـة الكربوكسيل ألفا أو بيتـا أو جامـا وبذلـك تكـون الأحماض الأمينية من النوع ألفا حمض أمينى أو بيتا حمض أمينى أو جامـا حمـض أمينى .

والأحماض الأمينية التى تدخل فى تركيب البروتينات تنتمى إلى النوع ألفـا وبذلـك تتشـابهه جميـع الأحمـاض الأمينيـة التـى تدخـل فـى تركيـب البروتينـات فـى موضع مجموعة الأمين ومجموعة الكربوكسيل وتختلف عن بعضها فى باقى الجزئ الذى يرمز له بالرمز (R) .

وبذلك يكون لهذا النوع رمزعام هو

$$H_2N - \underset{\underset{R}{|}}{CH} - COOH$$

والرمز (R) قد يكون ذرة أيدروجين كما **هو** فى حمض الجليسين Glycine مجموعة فينيل (phenyl group) كما فى حمض فينيل الأنين أو سلسلة جانبية مستقيمة أو متشعبة وقد يحتوى جزئ الحمض الأمينى على أكثر من مجموعة أمينية قاعدية كما فى الأحماض الأمينية القاعدية وقد يحتوى على أكثر من مجموعة كربوكسيل واحدة فتتكون الأحماض الأمينية الحامضية كما قد تحتوى بعض الأحماض على كبريت أو أيدروكسيل أو مجموعات فعالة أخرى .

تقسيم الأحماض الأمينية Classification of amino acids

تقسم الأحماض الأمينية إلى أقسام مختلفة كل منها يبرز جانبا من خواصها المختلفة سواء الخواص الكيميائية أو الغذائية أو الحيوية أو البنائية .

أولا : تقسيم الأحماض الأمينية حسب المجموعات الأمينية والكربوكسيلية

ويتبع هذا القسم :

١ - أحماض أمينية متعادلة Neutral amino acids

وهى الأحماض الأمينية التى تتساوى فيها المجاميع الأمينية القاعدية والكربوكسيلية الحامضية ومن أمثلة ذلك القسم (الجليسين-الألانين-والسستائين...)

٢ - أحماض أمينية حامضية : Acidic amino acids

وهى الأحماض التى يزيد فيها مجاميع الكربوكسيل عن مجاميع الأمين ومن أمثلتها ألأسباريك والجلوتاميك

٣ – أحماض أمينية قاعدية : *Basic amino acids*

وهى الأحماض الأمينية التى تحتوى على أكثر من مجموعة أمين بينما تحتوى على مجموعة كربوكسيل واحدة ومن أمثلة هذه الأحماض (الليسين – الأرجنين – الهستيدين) .

وفيما يلى عرض لرموز الأحماض الأمينية التى تتبع الأقسام الثلاثة :

أولا : أحماض امينية متعادلة **Neutral Amino Acids**

$$H_2N - CH(H) - COOH$$

Glycine جليسين
(α - amino acetic acid)

$$H_2N - CH(CH_3) - COOH$$

Alanine الألنين
(α - amino propionic acid)

$$H_2N - CH(CH(CH_3)_2) - COOH$$

Valine فالين
(α - amino isovalerc acid)

$$H_2N - CH(CH_2 - CH(CH_3)_2) - COOH$$

Leucine لوسين
(α - amino iso caproic acid)

Iso Leucine لوسین مشابه

(α - amino - β - methyl - β - ethyl propionic acid)

```
H2N - CH - COOH
      |
      CH
     /  \
  CH2    CH3
  /
CH3
```

Serine سیرین

(β - hydroxy -α - amino propionic acid)

```
H2N - CH - COOH
      |
      CH2
      |
      OH
```

Threonine ثریونین

(β - hydroxy -α - amino butyric acid)

```
H2N - CH - COOH
      |
      CHOH
      |
      CH3
```

Cysteine سستأین

(β - thio -α - amino propionic acid)

```
H2N - CH - COOH
      |
      CH2
      |
      SH
```

Cystine سستین

```
H2N - CH - COOH       H2N - CH - COOH
      |                     |
      CH2  —  S  —  S  —   CH2
```

(di - β - thio -α - amino propionic acid)

$$H_2N - CH(CH_2)_2S{-}CH_3 - COOH$$

$H_2N - CH - COOH$
|
$(CH_2)_2$
|
$S - CH_3$

Methionine مثيونين
(γ- methylthiol -α - amino butyric acid)

$H_2N - CH - COOH$
|
CH_2
| (benzene ring)

فينايل الألنين
Phenyl alanine
(β - phenyl-α - amino prpionic acid)

$H_2N - CH - COOH$
|
CH_2
| (benzene ring)
OH

تيروزين
Tyrosine
(β - hydroxy phenyl alanine)

$H_2N - CH - COOH$
|
CH_2
| (benzene ring with I, I)
OH

ثنائى أيودو تيروزين
Di Iodotyrosine
(Di iodo - β - hydroxy phenyl alanine)

Thyroxine ثيروكسين

$$H_2N - CH - COOH$$
$$|$$
$$CH_2$$

(I, I-substituted benzene ring – O – I, I-substituted benzene ring – OH)

I I
O
I I
OH

Tryptophan تربتوفان

(α amino -β- 3 indolyl propionic acid)

$$H_2N - CH - COOH$$
$$|$$
$$CH_2$$

N
H

Proline برولين

(Pyrolidinc - α carboxylic acid)

$$CH_2 - CH_2$$
$$CH_2 \quad CH - COOH$$
N
H

$$HO - CH - CH_2 \,|\, CH_2 \quad CH - COOH \text{ (ring via } N - H)$$

```
HO - CH - CH2
     |     |
    CH2   CH  - COOH
      \   /
        N
        |
        H
```

Hydroxyproline هيدروكسى برولين

(4 Hydroxypyrolidine - α carboxylic acid)

ثانيا : أحماض أمينية حامضية Acidic (Dicarboxylic) acids

```
H2N - CH - COOH
      |
      CH2
      |
      COOH
```

Aspartic acid حامض الأسبارتك
(α - amino succinic acid)

```
H2N - CH - COOH
      |
     (CH2)2
      |
      COOH
```

Glutamic acid حامض الجلوتاميك
(α - amino glutaric acid)

```
H2N - CH - COOH
      |
HO -  CH
      |
      CH2
      |
      COOH
```

حامض هيدروكسى جلوتاميك
Hydroxy glutamic acid
(α - amino - β - Hydroxy glutaric acid)

ثالثا : أحماض أمينية قاعدية Basic Amino acids

```
H2N - CH - COOH
      |
     (CH2)4
      |
      NH2
```

Lysine ليسين
(α - ε - diamino Carpoic acid)

Argnine أرجنين
(- guanidyl - - amino Valeric acid)

$H_2N - CH - COOH$
|
$(CH_2)_3$
|
NH
\
$H_2\overset{+}{N} = C = NH$

Histidine هستيدين
(β - 4 -imidazolalanine)

$H_2N - CH - COOH$
|
CH_2
|
C —— NH
|| \
|| CH
|| //
HC —— N

ثانيا : التقسيم الحديث للأحماض الأمينية

يعتمد التقسيم الحديث للأحماض الأمينية على طبيعة السلسلة الجانبية عند درجة pH 6 - 7 لذا فإن الأحماض الأمينية تقسم إلى أربع أقسام :

١ – أحماض ذات سلسلة جانبية غير ذائبة ولا تحمل شحنات .

Non polar or hydrophobic R - groups .

٢ – أحماض ذات سلسلة جانبية تحمل شحنة سالبة عند درجة حموضة ٦ – ٧ .

Negatively charged R. groups at pH 6 - 7.

٣ – أحماض ذات سلسلة جانبية ذائبة ولا تحمل شحنات .

Uncharged or hydrophilic R - groups .

٤ – أحماض ذات سلسلة جانبية تحمل شحنة موجبة عند درجة حموضة ٦ – ٧ .

Positively charged R. groups at pH 6 - 7.

وفيما يلى بيان بأحماض كل مجموعة من هذه المجاميع الأربع :

1. Non polar or hydrophobic R Groups

L-Alaninl (Ala) A L-Valine (Val) V L-Leucine (Leu) L L-Isoleucine (Ile) I

Methionine (Met) M

L-Proline (Pro) P

L-Phenylalanine (Phe) F

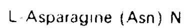
L-Tryptophan (Trp) W

2. Negatively charged R groups at pH 6–7

L-Aspartic acid (Asp) D

L-Glutamic acid (Glu) E

3. Uncharged or hydrophilic R groups



L-Asparagine (Asn) N

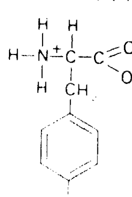
L-Glutamine (Gln) Q

Glycine (Gly) G

L-Serine (Ser) S

L-Threonine (Thr) T

L-Tyrosine (Tyr) Y



L-Cysteine (Cys) C

4. Positively charged R groups at pH 6–7

L-Lysine (Lys) K

L-Arginine (Arg) R

L-Histidine (His) H

خواص الأحماض الأمينية

Properties of amino acids

١ - الذوبان Solubility والمذاق

الأحماض الأمينية ذات طبيعة صلبة متبلورة وذات درجة إنصهار عالية معظمها يذوب فى الماء ويعتمد ذلك على حموضة الوسط - ومعظم الأحماض الأمينية حلوة المذاق - ويلاحظ أن الأحماض الأمينية تختلف درجة ذوبانها فى الكحول - فلا تذوب فى الكحول المطلق (ماعدا البرولين) ولكن تذوب فى المحاليل المائية للكحول ولذلك يمكن ترسيبها بالكحول ما عدا البرولين .

٢ - المتشابهات الضوئية للأحماض الأمينية

جميع الأحماض الأمينية الطبيعية عذا الجليسين تحتوى على ذرة كربون غير متماثلة فى الوضع ألفا ولذلك يكون لها مشابهات ضوئية أحدهما يمينى الدورة والأخر يسارى الدورة كما يتضح فى المثال التالى :

$$\begin{array}{ccc} & COOH & \\ & | & \\ H_2N - & C & - H \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} & COOH & \\ & | & \\ H - & C & - NH_2 \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

L (+) alanine　　　　D (-) alanine

ويلاحظ أن عدد المشابهات الضوئية للحمض الأمينى يتوقف على عدد ذرات الكربون الغير متناظرة به وهى تساوى ٢ ^{ن} حيث ن تساوى عدد ذرات الكربون

الغير متناظرة ، فمثلا الحمض الأمينى الذى يحتوى على ذرتين كربون غير متناظرتين يكون له أربع مشابهات ضوئية والذى به ثلاث ذرات كربون غير متناظرة يكون له ثمانية مشابهات ضوئية وهكذا فمثلا حمض الثريونين يحتوى على ٢ ذرة كربون غير متناظرة وبذلك يكون له أربع مشابهات ضوئية كالآتى :

D -Threonine	L - Threonine	D -allo-threonine	L- allo-threonine
COOH	COOH	COOH	COOH
|	|	|	|
H - C - NH_2	H_2N - C - H	H - C - NH_2	H_2N - C - H
|	|	|	|
HO - C - H	H - C - OH	H - C - OH	OH - C - H
|	|	|	|
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3

كما أن هناك تقسيم أخر للأحماض الأمينية على حسب موقع المجموعة الدالة (الأمينية) فإذا كانت جهة اليمين فإن الحامض يتبع المجموعة (D) وإذا كانت جهة اليسار يتبع المجموعة (L) وذلك بغض النظر عن التأثير على الضوء المستقطب ويلاحظ أن هناك أحماض أمينية تحتوى على مركزين غير متناظرتين متضادتين مثل حمض أمينى السستين .

L - Cystine		meso - Cystine	
COOH	COOH	COOH	COOH
|	|	|	|
H_2N - C - H	H_2N - C - H	NH_2 - C - H	H - C - NH_2
|	|	|	|
CH_2 — S —	S — CH_2	CH_2 - S -	S CH_2

والأحماض الأمينية التى من نوع meso لا تؤثر على الضوء المستقطب ويرجع عدم تأثيرها إلى التعادل الداخلى حيث يحتوى الجزئ الواحد على مركزين غير

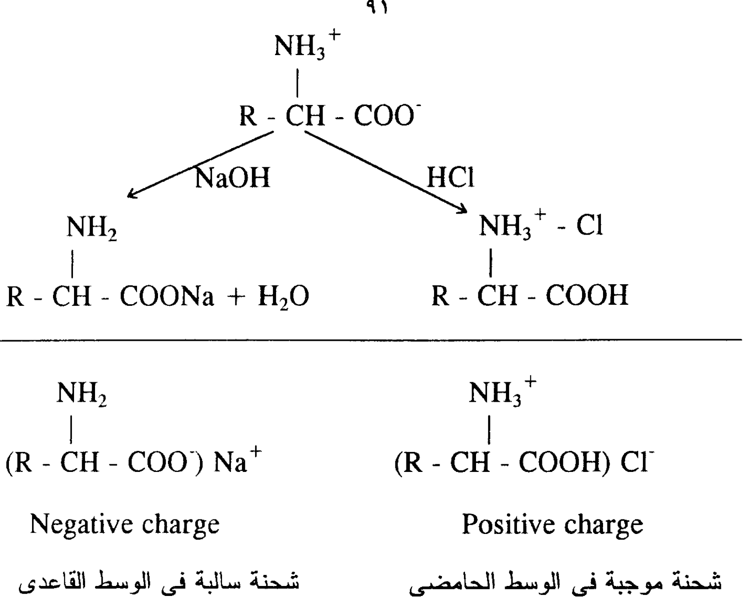
متناظرين ومتضادين ، كما أن الأحماض الأمينية المحضرة معمليا بالطرق الكيماوية والتى تكون دائما على هيئة مخلوط راسيمى Racemic mixture – أى تحتوى على كميات متكافئة جزئيا من الصورتين (L) , (D) أيضا لا يؤثر على الضوء المستقطب وذلك نظرا للتعادل الخارجى بين الصورتين اليمينية واليسارية .

٣ – الخاصية الأمفوتيرية

تحتوى الأحماض الأمينية على مجموعة حامضية ممثلة فى مجموعة الكربوكسيل (COOH -) وعلى مجموعة قاعدية ممثلة فى مجموعةالأمين (NH_2 -) ونتيجة لإنتقال بروتون مجموعة الكربوكسيل (المجموعة المعطية للبروتون (Donor H^+) إلى مجموعة الأمين (المجموعة المستقبلة للبروتون (proton acceptor) لنفس الحمض الأمينى يحدث تكوين ملح داخلى inner salt يسمى dipolar ion or zwitter ion وهو ملح متأين يحمل شحنات كهربائية موجبة وسالبة تعادل بعضها البعض وتتوقف هذه الخاصية على درجة حموضة المحلول (الـ pH) ففى حالة المحاليل المائية أو المتعادلة نجد أن الحمض يوجد على صورة الملح

$$\underset{\text{حامض أمينى غير متأين}}{R-\underset{|}{\overset{NH_2}{C}}H-COOH} \rightleftharpoons \underset{\text{ملح داخلى Zwitter ion}}{R-\underset{|}{\overset{NH_3^+}{C}}H-COO^-}$$

ونتيجة لهذا التفاعل الداخلى ووجود الأحماض الأمينية على صورة زويتر أيون فإن هذه الأحماض تظهر لها خاصية مترددة (أمفوتيرية) حيث تتفاعل مع كل من الأحماض والقواعد .



Amino acid salts

وبذا فإن الحامض الأمينى يحمل شحنة موجبة فى الوسط الحامضى وشحنة سالبة فى الوسط القلوى ، هـذه الخاصيـة الهامـة للأحمـاض الأمينيـة جعلتهـا تضفـى عليها وعلى البروتينات المتكونة منها صفة الأمفوتيرية والتى بالتالى فعلها التنظيمـى Buffering action حيث تعمل البروتينات فى الخلايا أو الدم أو الجهاز الهضمى كما يعمل منظم تقاوم التغيرات التى تطرأ فى درجات الحموضة الـ pH نتيجة أى طارئ سواء كان غذائيا أو مرضيا ، وبذلك تحافظ على حموضـة الوسـط الموجـودة فيه وبالتالى تساعد على إستمرار عمل الإنزيمات بكفاءة عالية .

٤ - نقطة التعادل الكهربى Isoelectric point

يلاحظ أن مجموعة الكربوكسيل أسرع جـدا فـى تفاعلهـا مـع القلويـات عـن مجاميع الأمين وعلى ذلك فإن التفاعل مع القلوى هـو تفـاعل متعـاقب حيث يتفـاعل

القلوى مع مجاميع الكربوكسيل أولا ثم مع مجاميع الأمين - أى عند معايرة الحمض الأمينى فى الصورة المعطية للبروتونات Fully protonated فإنــه يعطـى إثنـان من البروتونات خلال المعايرة الكاملة بالقلوى كما فى المعادلات التالية:-

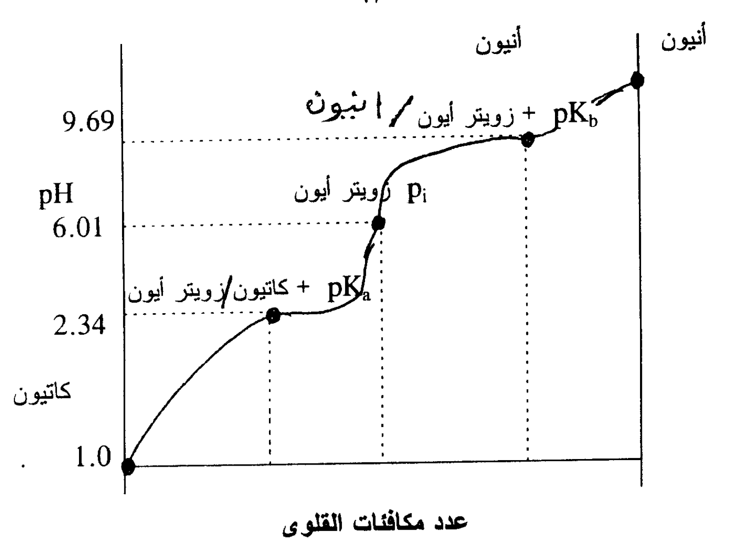
$$\begin{array}{c} CH_2 - COOH \\ | \\ {}^{+}NH_3 \end{array} \xrightarrow{OH^-} \begin{array}{c} CH_2 - COO^- \\ | \\ {}^{+}NH_3 \end{array} + H_2O$$

كاتيون   زويتر أيون

$$\begin{array}{c} CH_2 - COO^- \\ | \\ {}^{+}NH_3 \end{array} \xrightarrow{OH^-} \begin{array}{c} CH_2 - COO^- \\ | \\ NH_2 \end{array} + H_2O$$

زويتر أيون   أنيون

فعند معايرة الحامض الأمينـى الكـاتيونى بواسـطة قلـوى تدريجيـا ثـم قيـاس التغير فى درجة تركيز أيون الأيدروجين pH ورسم العلاقة بين القلوى المضـاف ودرجة الـ pH فإننا نحصل على الرسم البيانى التـالى : ويـدل الجـزء الأول مـن المنحنى على تفاعل مجموعة الكربوكسـيل مـع القلـوى والجـزء الثـانى يبيـن تفـاعل مجموعة الأمين مع القلوى . وحيث أن التفاعل مع المركبـات المختلفـة يعتمـد علـى أوزانها المكافئة فعند إضافة ½ مكافئ من الصودا الكاوية فإنه يتفـاعل مـع ½ مكـافئ مـن مجـاميع الكربوكسـيل وبالتـالى يتواجـد كميـات متسـاوية مـن أنيـون زويـترأيون الحامضى الأمينى وعند إضافة ½ مكافئ أخر من الصودا الكاوية يتفاعل مع



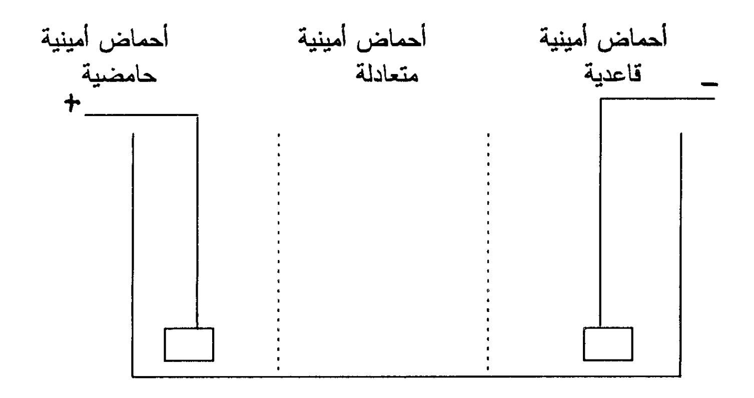
عدد مكافئات القلوى

النصف الباقى من مجاميع الكربوكسيل وبالتالى يتحول الحامض الأمينى الكاتيونى تماما إلى الزويترأيون ذو الشحنات المتعادلة وعند إضافة ½ مكافئ أخر من القلوى يبدأ التفاعل مع مجموعة الأمين الأول وتتكون كميات متساوية من الأنيون والزويتر أيون وعند إضافة ½ مكافئ أخر من القلوى فإنه يتفاعل مع نصف المكافئ المتبقى من مجاميع الأمين ويتحول الحامض الأمينى كلية إلى أنيون . وعلى ذلك فإن pK_a تمثل درجة إنقسام مجموعة الكربوكسيل ، pK_b تمثل درجة إنقسام مجموعة الأمين وإن نقطة التعادل الكهربى p_i يمكن معرفتها من الرسم أيضا من المعادلة الأتية :

$$p_i = \frac{pK_a + pK_b}{2} = \frac{9.69 + 2.34}{2} = 6.01$$

ويظهر من المنحنى السابق لمعايرة الحامض الأمينى جليسين مع القلوى على وجود منطقتين لا يحدث فيها تغير ملحوظ بإضافة القلوى وهما على جانبى

نقطتى الكميات المتساوية بين كاتيون الحامض الأمينى والزويترأيون وأنيون الحامض الأمينى والزويتر أيون وإليهما يعزى الفعل التنظيمى للأحماض الأمينية Buffering action وعند تعريض التركيبات السابقة من الحامض الأمينى لتيار كهربائى يلاحظ أن كاتيون الحامض الأمينى يتجة نحو القطب السالب وكذلك المخلوط من كاتيون الحامض الأمينى والزويترأيون ولكن يكون تحوله أقل من الكاتيون . والزويتر أيون لا يتأثر بمرور التيار الكهربائى نظرا لتعادل الشحنات فى حين أن أنيون الحامض يتجه نحو القطب الموجب وكذلك المخلوط المكون من أنيون الحامض والزويترأيون وتستعمل هذه الظاهرة فى فصل الأمينية الحامضية والقاعدية والمتعادلة عن بعضهم وذلك بإمرار تيار كهربائى فى محلول مخلوط الأحماض الأمينية بعد ضبط درجة حموضته على pH ٥ – ٦ فتتجه الأحماض الأمينية القاعدية إلى القطب السالب بينما الحامضية تتجه نحو القطب الموجب ولا تتأثر الأحماض الأمينية المتعادلة – وفى هذا الصدد يستعمل وعاء مقسم إلى ثلاثة أقسام بحواجز مسامية ويوضع فى الجزء الوسطى مخلوط الأحماض الأمينية ويوضع فى الجزء الأول قطب موجب والجزء الثالث قطب سالب وعند مرور التيار الكهربائى تفرد الأحماض الأمينية إلى ثلاث مجموعات حامضية وقاعدية ومتعادلة



التفاعلات الكيميائية للأحماض الأمينية

تعطى الأحماض الأمينية تفاعلات الأحماض وكذلك تفاعلات الأمين نظرا لوجود مجموعة أمين ومجموعة كربوكسيل – كما أن هناك لكل حامض أمينى تفاعلات خاصة تبعا لتركيب مجموعتة الجانبية (R - group) .

أولا: تفاعلات المجموعة الأمينية :

١ – التفاعل مع حمض النيتروز

تتفاعل مجموعة الأمين فى جزئ الحمض الأمينى مع حمض النيتروز بطريقة كمية ويتكون أحماض كحولية (ألفا هيدروكسى) وينفرد غاز النيتروجين الذى يمكن تقديره كميا وبالتالى تقدير الأحماض الأمينية وتعرف هذه الطريقة بإسم فان سليك Van slyke لتقدير الأحماض الأمينية .

$$R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH + HO-N=O \rightarrow R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH + N_2\uparrow + H_2O$$

ويلاحظ أن الأحماض الأمينية التى لا تحتوى على مجموعة ألفا أمينو مثل البرولين والهيدروكسى برولين لا تعطى هذا التفاعل .

٢ – التفاعل مع الألدهيدات :

نظرا للطبيعة الأمفوتيرية للأحماض الأمينية فإنه يصعب تعادلها فى محاليلها المائية بمعايرتها مباشرة بالقلويات مثل باقى الأحماض العضوية والغير عضوية . لذلك يلزم قبل إجراء عملية التعادل إلغاء فاعلية المجموعة الأمينية (القلوية) فى جزئ الحامض الأمينى . وبذلك يتفاعل الفورمالدهيد مع هذه

المجموعة الأمينية حيث تحل مجموعة الميثيلين ($-CH_2-$) محل ذرة أيدروجين المجموعة الأمينية وذلك ينتهى التأثير القلوى لها ولا يبقى فى الجزئ غير التأثير الحامضى لمجموعة الكربوكسيل :

$$R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH + O=\overset{\overset{H}{/}}{\underset{\underset{H}{\backslash}}{C}} \rightarrow R-\underset{\underset{N=CH_2}{|}}{CH}-COOH + H_2O$$

ميثيلين الحمض الأمينى

وممكن يتفاعل الحمض الأمينى مع جزيئين من الفورمالدهيد وينتج مشتق ثنائى ميثيلول كما فى التفاعل الآتى مع الحمض الأمينى جليسين

$$\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH + H-\underset{\underset{O}{||}}{C}-H \rightarrow CH_2-COOH + H-\underset{\underset{O}{||}}{C}-H \rightarrow CH-COOH$$

$$H-N-CH_2OH \qquad HOCH_2-N-CH_2OH$$

Glycine   Formaldehyde   Glycine monomethanol   Glycine dimethanol

بعد ذلك يعادل الحمض الأمينى وتكون عدد مكافئات الحمض الأمينى هى عدد مكافئات القلوى المستخدم فى التعادل .

وتسمى هذه الطريقة بطريقة الفورمول Sorenson's method or Formol لتقدير الأحماض الأمينية " طريقة سورنسون"

٣ - التفاعم مع ثنائى نيترو - فلورو - بنزين :

تتفاعل مجموعة الأمين مع Dinitro-fluro-benzene ويتكون ٢ - ٤ ثنائى نيتروفينايل الحمض الأمينى وفيه تتصل ذرة نيتروجين الأمين بحلقة البنزين ويحدث التفاعل على درجة الحرارة العادية وفى وسط قلوى ضعيف .

ويستفاد من هذا التفاعل فى التعرف على تتـابع إرتبـاط الأحمـاض الأمينيـة فى السلاسل الببتيدية :

$$R - CH(COOH) - NH_2 + F - C_6H_3(NO_2) - NO_2 \longrightarrow$$

$$R - CH(COOH) - NH - C_6H_3(NO_2) - NO_2 + HF$$

ثانيا: تفاعلات المجموعة الكربوكسيلية :

١ - التفاعل مع الكحولات :

أمكن تكوين أسترات من الأحماض الأمينية شأنها فى ذلك شـأن الأحمـاض العضوية فمثلا يتفاعل الجليسين مع كحول الأيثـايل فـى وجـود كلوريـد الأيدروجيـن كعامل مساعد والتسخين فيتكون إستر ايثايل أمينوخلات :

$$CH_2(NH_2) - COOH + C_2H_5OH \xrightarrow[\Delta]{HCl} CH_2(NH_2) - COOC_2H_5 + H_2O$$

Ethyl amino acetate

٣ - التفاعل مع الأمونيا : " مع الهيدرازين "

تتفاعل مجموعة الكربوكسيل مع الأمونيا فتكون أميد وبنفس الطريقة تتفاعل مـع الأمينـات ومشـتقاتها وتكـون أميـدات مثـل التفـاعل مــع النهيدرازيـن وتعطــى هيدرازون الحمض الأمينى :-

$$R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH + NH_2-NH_2 \longrightarrow R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-NH_2 + H_2O$$

الحمض الأمينى — الهيدرازين — هيدرازون الحمض الأمينى

ثالثا: تفاعل الأحماض الأمينية الكبريتية

تتعرض الأحماض الأمينية الكبريتية بسهولة إلى الأكسدة والإختزال خصوصا السستين والسستئين .

فبالأكسدة يتحول السستئين إلى سستين وبالإختزال يحدث العكس :-

$$2\ \underset{\displaystyle SH}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \underset{\text{إختزال}}{\overset{\text{أكسدة}}{\rightleftharpoons}} \begin{array}{l} CH_2-CH(NH_2)-COOH \\ \quad | \\ \quad S \\ \quad | \\ \quad S \\ \quad | \\ CH_2-CH(NH_2)-COOH \end{array}$$

٢ جزئ سستئين Cysteine — Cystine سستين

رابعا: تفاعلات الأحماض الأمينية كوحدة :

١ - التفاعل مع النهيدرين :

تتفاعل الأحماض الأمينية مع النهيدرين ويتصاعد CO_2 وأمونيا وألدهيد يحتوى على ذرتين كربون أقل من عدد ذرات الكربون فى الحمض الأمينى .

ويمكن قياس الحمض الأمينى كميا وذلك بقياس حجم غاز CO_2 المتصاعد .

الأهمية الحيوية للأحماض الأمينية

بخلاف الوظيفة الأساسية للأحماض الأمينية وهى تكوين بروتينات الكائن الحى توجد وظائف حيوية أخرى للأحماض الأمينية منها على سبيل المثال :-

١ - كثير من الهرمونات تشتق من الأحماض الأمينية فمثلا يتكون هرمون الثيروكسين والأدرينالين من التيروزين (كما سيأتى فيما بعد) وهورمون أندول حمض الخليك فى النباتات من التربتوفان .

٢ - تتكون بعض المركبات الحيوية الهامة من الأحماض الأمينية مثل تكوين الثيروتونين والميلاتونين من التربتوفان والهستامين من الهستيدين والكرياتين من الجليسين .

٣ - يخلق فيتامين حمض النيكوتينك من التربتوفان فى الإنسان ومن الأورنيثين فى الطيور .

٤ - يعتمد تكوين اليوريا فى كبد الثدييات على بعض الأحماض الأمينية مثل الأرجنين والسيترولين .

٥ - تتكون صبغة الميلانين السوداء وهى المسئولة عن لون الشعر والجلد من التيروزين .

٦ - تدخل الأحماض الأمينية بطريقة مباشرة أو غير مباشرة فى تكوين الفوسفوليبيدات مثل فوسفاتيديل سيرين الذى يدخل ضمن تركيبه الحمض الأمينى سيرين . كما أن نفس الحمض الأمينى يمكنه التحول إلى الكولين الذى يدخل أيضا فى تكوين فوسفاتيديل كولين .

٧ - تلعب دورا كبيرا فى نزع سمية بعض المركبات Detoxication فمثلا يمكن للجليسين أن يتحد مع حمض البنزويك السام لتكوين حمض الهيبوريك Hipuric acid الغير سام حيث يفرز فى البول .

٨ - تشترك الأحماض الأمينية فى تكوين بعض الليبيدات الهامة مثل الجلوتاثيون والأنسرين Anserine والكارنوزين Carnozine .

٩ - تدخل الأحماض الأمينية فى تكوين الأحماض النووية مثل الحمض الأمينى اسبارتك والجليسين

١٠ - تستعمل الأحماض الأمينية كمصدر للطاقة فى غيلب مصادر الطاقة الأخرى مثل المواد الكربوهيدراتية والدهنية .

١١ - فى الواقع إنعدام بعض الأحماض الأمينية من المواد الغذائية يسبب أضرارا مختلفة للإنسان والحيوان فنقص التربتوفان أو الليشسين من الغذاء يسبب نقص وزن الجسم ومن الضرورى وجود مثل هذه الأحماض الأمينية فى المواد الغذائية لأهميتها فى نمو الجسم ولذلك تقسم الأحماض الأمينية إلى :

أ - أحماض أمينية ضرورية Essential amino acids

وهى الأحماض الأمينية التى لا يمكن للإنسان أو الحيوان أن يكونها من مركبات أخرى على الأقل بالكمية التى يحتاج إليها ويسبب نقص تناولها أضرار بالجسم .

ب - أحماض غير ضرورية Non -Essential amino acids

وهى الأحماض الأمينية التى يمكن للجسم تكوينها بالقدر اللازم له من المركبات الأخرى ولا يسبب نقصها من الغذاء أضرار بالجسم .

والجدول التالى يبين أنواع الأحماض الأمينية الأساسية والغير أساسية :

أحماض أمينية أساسية	أحماض أمينية غير أساسية
أرجنين	ألانين
هستدين	أسبارتك
أيزوليوسين	جلوتاميك
ليسين	جليسين
مثيونين	هيدروكسى برولين
فنيل الأنين	برولين
ثريونين	سيرين
تربتوفان	تيروزين
فالين	

البتيدات Peptides

البتيدات عبارة عن مركب يتكون من إتحاد الأحماض الأمينية مـع بعضهـا بواسطة روابط أميدية حيث يشترك فى تكوين الرابطة الأميديـة مجموعـة الأمونيـوم لأحد الأحماض الأمينية مع مجموعة الكربوكسيل للحمض الأخر

$$H_3\overset{+}{N}-\underset{R}{\overset{H}{C}}-COO^- + H_3\overset{+}{N}-\underset{R'}{\overset{H}{C}}-COO^- \longrightarrow H_3\overset{+}{N}-\underset{R}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-\underset{R'}{\overset{H}{C}}-COO^-$$

والمركب الذى يحتوى على حامضين أمينيين يسمى بالـ Dipeptide أما المركب الذى يحتوى على ثلاث أحماض أمينية فيسمى ببتيد ثلاثى Tripeptide والذى يحتوى على أكثر من ذلك فيسمى Oligopeptides أما المركبات التى تحتوى على أكثر من ١٠٠ حمض أمينى فتسمى Polypeptides كما أنها تكون البروتين Protein .

تسمية الببتيدات Nomenclature

تأخذ الببتيدات إسمها من إسم الأحماض الأمينية الداخلة فى تكوين السلسله حيث يضاف إلى الحمض الأمينى المقطع yl - ما عدا الحمض الأمينى الأخير الذى يكون حاملا لمجموعة أمونيوم حرة أو مجموعة نتروجينية طرفية – ويمكن الإكتفاء بالثلاثة حروف الأولى فقط من الحمض الأمينى ومثال ذلك

methionyl valyl aspartyl lysyl tyrosine وعند إختصار هذا الأسم يصبح
Met - Val - asp - lys - tyri .

<u>وظائف الببتيدات</u> Functions of peptides

١ – إن معظم الببتيدات التى تقوم بالوظائف الحيوية فى الجسم نجد أنها عبارة عن بروتينات والتى يتكون فيها البروتين من ١٠٠٠ حمض أمينى على

الأقل والوزن الجزيئى لجزئ البروتين مرتفع حيث يصل فى المتوسط إلـى ١٠٠,٠٠٠ بـالرغم مـن أنـه يـتراوح مـا بيـن ١٠,٠٠٠ فـى حالـة السلسـلة البروتينة القصـيرة وحتـى ملايين عديـدة فـى حالـة البروتين المتكـون مـن سلاسل ببتيدية عديدة .

٢ – وظـائف الببتيـدات قصـيرة السلسـلة يجـب ألا نتغـاضـى عنهـا حيـث أن لهـا العديد من الوظائف الهامة ولكن محتـوى الأنسـجة منهـا قليـل إذا مـا قـورن بالبروتينات .

٣ – كمـا أن معظــم التوكســينات Toxins النباتيــة والحيوانيــة مصدرهــا Polypeptides والتى يكون حجم الجزئ ١٠ وطول السلسلة قصير .

٤ – توجـد بعـض الــ Oligopeptides التـى تحتـوى علـى أكـثر مـن ثلاثـة أحماض أمينية تعمل كهرمونات effectives as hormones .

٥ – المركب ثنائى الببتيد المتكون من إتحاد حمض الأسبارتيك Aspartic مـع الحمض الأمينى الفينايل الأنين والمسمى :

aspartyl phenylalanyl methyl ester ويطلق عليه أيضا (Aspartame) هذا المركب درجة حلاوته ١٦٠ مرة قدر حلاوة السكروز ويمكـن إسـتخدامه كبديـل طبيعى للسكر .

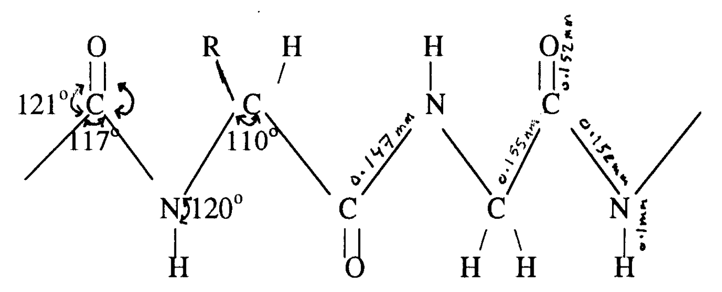
البروتينات Proteins

أولا : تركيب البروتينات

تتكون البروتينات من أحماض أمينيـة ألفـا ترتبـط ببعضـهـا بروابـط ببتيديـة مكونه من سلاسـل طويلـه – وقـد أمكـن معرفـة هـذا الـتركيب الكيمـاوى مـن نتـائج

التحليل المائى بالأحماض أو القلويات أو إنزيمات معينة للبروتينات . فالتحليل المائى الكامل يعطى أحماض أمينية فقط بينما التحليل المائى الجزئى يعطى ببتيدات قصيرة وأحماض أمينية . أى أنه بواسطة التحليل المائى تزداد عدد المجاميع الكربوكسيلية والأمينية فى حين أن البروتينات تحتوى عدد قليل جدا من مجاميع الكربوكسيل والأمين . وهذا السلوك أثناء التحليل المائى وكذلك الحصول على ببتيدات قصيرة من نواتج التحليل المائى غير الكامل يدل على إرتباط الأحماض الألفا أمينية المكونة للبروتين بروابط أميدية مكونة سلاسل ببتيدية .

ونتيجة لإختلاف الذرات التى تدخل فى تركيب السلسلة الببتيدية يؤدى ذلك لإختلاف مقدار الزوايا بين الذرات وأيضا طول الرابطة أى المسافة بين الذرات



وتختلف البروتينات فى تركيبها الكيميائى تبعا للإعتبارات التالية :-

١ - عدد ونوع الأحماض الأمينية المكونة للسلاسل الببتيدية .

٢ - ترتيب وتتابع الأحماض الأمينية Amino acid sequence بالنسبة لبعضها فى السلسلة الببتيدية وكذلك تردد هذه الأحماض فى السلسلة Amino acid frequency .

٣ - التوزيع الفضائى للذرات والمجموعات بالنسبة لبعضها فى السلسلة الببتيدية وهذا يتوقف على درجة الإلتواء على طول السلسلة والذى يؤدى إلى شكل حلزونى أو مبروم .

٤ - الشكل والتكوين المجسم ثلاثى الأبعاد لجزئ البروتين وهذا يتوقف على إلتفاف السلاسل الببتيدية على بعضها أو إنفراطها ويثبت هذا الشكل روابط معينة فى مواضع مختلفة.

٥ - إرتباط جزيئات البروتينات مع بعض مكونه تجمعات ذات وزن جزيئى مرتفع .

٦ - إرتباط البروتينات مع مواد غير بروتينية مكونة أنواع من البروتينات المرتبطة .

ويتضح من هذه الإعتبارات وجود عدد لا حصر له من البروتينات المختلفة وتحتوى البروتينات فى المتوسط على حوالى ١٢٠ حامض أمينى وأن متوسط الوزن الجزيئى للبروتينات هو حوالى ١٥٠ الف .

ولكى يحافظ جزئ البروتين على شكله الحلزونى توجد روابط ثانوية غير الروابط الببتيدية ، ذات قوى ضعيفة تنتج عن تجاذب مجموعات مختلفة الشحنة الكهربائية ولكن كثرة هذه الروابط تعطى قوة إرتباط كبيرة لجزئ البروتين كما أن هناك روابط أساسية حيث يحدث فيها إنتقال أومشاركة الكترونات أى روابط أيونية رابطة تعاونية ونسرد الأن جميع الروابط الثانوية التى قد توجد فى جزئ البروتين وتحافظ على شكله العام .

وروابط تعاونية ونسرد الأن جميع الروابط الثانوية التى قد توجد فى جزئ البروتين وتحافظ على شكله العام .

١ – رابطة ثنائى الكبريت Disulphide Linkage

توجد خارج سلسلة الـ Polypeptide وهى تتكون نتيجة وجود السستائين المحتوى على مجموعة (SH -) فى مواضع مختلفة ومتقابلة فى السلسلة الببتيدية لجزئ البروتين المرتبط بمجموعتى السلفوهيدريل (SH -) تحت ظروف الأكسدة فتتكون الرابطة ثنائية الكبريت وهى رابطة إشتراكية (- S - S-)

```
        \                         /
        NH                        NH
       /                           \
 O = C                              C = O
       \                           /
        CH - CH2 - S - S - CH2 - CH
        /                          \
       NH                           NH
        \                          /
         C = O                    C = O
        /                          \
```

Two peptide chains united by a disulfide linkage.

ولهذه الرابطة أهميتها فى تكوين التركيب الحلقى لبعض أجزاء السلسلة البيبتيدية داخل جزئ البروتين .

٢ – الرابطةالأيدروجينية Hydrogen bond

رابطة ضعيفة تحدث نتيجة تجاذب ذرة الأيدروجين موجبة الشحنة بواسطة ذرتين سالبتين الشحنة مثل الأكسجين والنيتروجين كل منها تعمل على جذبها مما يؤدى إلى أنها تظل تتردد بينهما . مثل إتحاد حمض التيروزين مع مجموعة كربوكسيل فى السلسلة البيبتيدية وكما يظهر من الأمثلة التالية:

```
-OH -----------O       O
                \     //
                  C
Tyrosine          |
            Carbonyl group
```

٣ - الرابطة الألكتروستاتيكية **Electrostatic linkage**

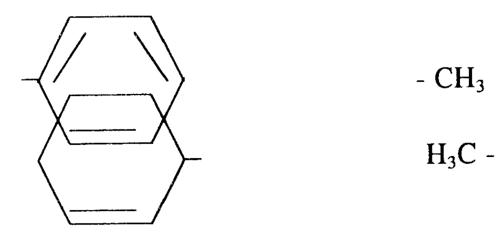
وهى عبارة عن تجاذب بين أطراف متأينة ومختلفة الشحنة فى السلسلة الببتيدية .

ومثال لذلك تجاذب مجموعة كربوكسيل متأينة ذات شحنه سالبة زيادة مع مجموعة أمين متأينة ذات شحنة موجبة زيادة يحدث بينهما هذه الرابطة .

```
   NH3+      -O
   /          \
- C            C -
   \          //
    R         O
```

٤ - إرتباط المجاميع الغير قطبية **Hydrophobic bond**

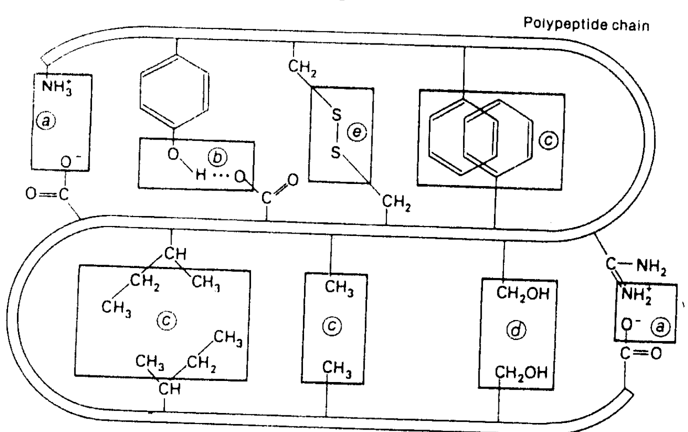
ويحدث هذا الإرتباط بين المجموعات الغير قطبية مثل مجموعات الفينايل أو مجموعتى الأيزوبروبايل نتيجة تنافرها مع المذيب مما يؤدى إلى إلتصاقها ببعضها بقوى الطرد الخارجية .



٥ - رابطة تجاذب قوى فاندير فالس

يلاحظ أن حركة الإلكترونات حول نواة الذرة تسير فى مسار غير منتظم (مدارات غير منتظمة) مما يودى إلى عدم تناسق مؤقت فى فى التوزيـع الإليكترونى حول النواة . ويترتب على ذلك أن تحمل هـذه الـذرات شـحنة مؤقتـة ممـا يـؤدى إلـى تجاذب بسيط بين مجموعات تحمـل شـحنة نسـبية ومختلفـة فـى النـوع عـن بعضهـا . ويحث هذا النوع بين مجموعتى مثايل أو مجموعتى كحول أو قريبة من بعضها وفـى مواضع مختلفة من السلسلة الببيبتيدية .

وقوة هذه الرابطة تتناسب عكسى مع بعد المسافة بين المجموعات المتجاذبة



Some types of noncovalent bonds which stabilize protein structure: (*a*) electrostatic interaction; (*b*) hydrogen bonding between tyrosine residues and carboxyl groups on side chains; (*c*) hydrophobic interaction of nonpolar side chains caused by the mutual repulsion of solvent; (*d*) dipole–dipole interaction; (*e*) disulfide linkage, a covalent bond. (From C. B. Anfinsen, *The Molecular Basis of Evolution*, John Wiley & Sons, New York, 1959, p. 102.)

Structural levels of proteins مستويات بناء البروتين

يظهر البروتين أربع مستويات للبناء الكيميائى

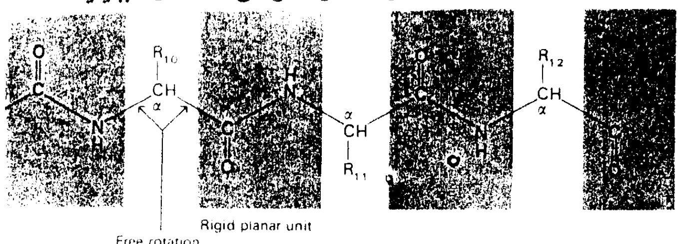
١ – البناء الأول Primary structure

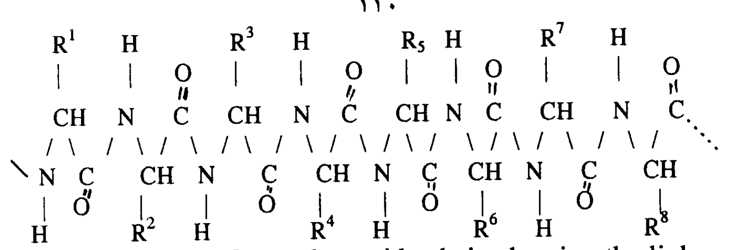
هذا البناء يمثل هيكل Backbone السلسلة الببتيدية وما يتصل بها من ذرات ومجموعات ونظرا لأن كل رابطة ببتيدية تشارك جزئيا فى تكوين رابطة زوجية فإنها تكون على درجة من الثبات فى المستوى وتكون ذرة الأيدروجين الخاصة بالأميد فى وضع معاكس لأكسوجين مجموعة الكربونيل ونتيجة لتكوين هذه الرابطة الزوجية فإنها تمنع حرية الدوران لكلا الذرتين .

$$-\overset{\ddot{O}:}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{\ddot{N}}}- \quad \longleftrightarrow \quad -\overset{:\ddot{O}:^{-}}{\overset{|}{C}}=\underset{H}{\underset{|}{\overset{+}{N}}}-$$

وبالرغم من ذلك فإنه يوجد ذرات أخرى فى السلسلة لها حرية الحركة مثل ذرة الكربون المتصلة بمجموعة الـ R وذرة الأيدروجين وهذه الحرية فى الحركة لمجموعة R - المتصلة بذرة الكربون ألفا تؤثر تأثيرا مباشرا فى تكوين الثلاثة أشكال الأخرى لجزئ البروتين .

وعلى ذلك نجد أن تتابع الأحماض الأمينية المكونة للسلسلة الببتيدية هى التى تكون البناء الأول للبروتين والذى يحدد توزيع وترتيب السلاسل الجانبية للأحماض الأمينية الداخلة فى تكوين السلسلة الببتيدية والتى تعطى فى النهاية الصفات العامة للبروتين ويتكون البروتين من سلسلة واحدة أو أكثر من السلاسل الببتيدية .





General formula of a polypeptide chain showing the linkage of adjacent amino acid residues through peptide bonds.

٢- البناء الثانى للبروتين _ Secondary structure

وهو يمثل الـتركيب التكوينـى Conformation للسلسـلة الببتيديـة والتـى يؤثر فيها الإلتفاف على طول السلسلة أو إلتفاف سلاسل ببتيدية مع بعضهـا فـى شـكل حلزونى وإلتصاقها مع بعضها . ويثبت هذا البناء مجموعة من الروابـط الثانويـة مـن أهمها الروابط الهيدروجينية وهذا البناء تأخذ فيه السلاسل الببتيدية أشكال مختلفة التـى يمكن أن يوجد فيها البروتين وهى :

١ - الشكل الحلزونى Helixes

٢ - الدوران العكسى Revers turn

٣ - الصفائح المتراصة Pleated sheets

أ - نموزج ألفا : α - Helical structure

وفيه سلسلتين ببتيديتين أو أكث تلتف على طـول بعضهمـا إلتفـاف حـلزونى Helix واللفة الواحدة فى الحلزون طولها ٣,٦ وحدة حمض أمينى والروابط الثانويـة معظمها روابط أيدروجينية داخلية intra hydrogen bonding بين مجاميع NH ومجاميع CO الموجودة فى نفس السلسلة الببتيدية ومن المركبات التى يغلب عليهـا التركيب ألفا الميوجلوبين الهيموجلوبين .

ب – الدوران العكسى *Revers turns*

بعض السلاسل الببتيدية polypeptide chains تنطوى حول نفسها وهذا الإنطواء أو الإلتفاف يسمى الدوران العكسى reverse turns وأكثر الصور التى يوجد فيها هذا الدوران العكسى هى التى تحتوى على روابط هيدروجينية والتى تنشأ بين باقى الحمض الأمينى مع باقى ثالث حمض أمينى وهناك صور فراغية أخرى لا تشتمل على روابط هيدروجينية داخلية وهذه الإنحناءات لا يمكن أن يحدث لها دوران عكسى.

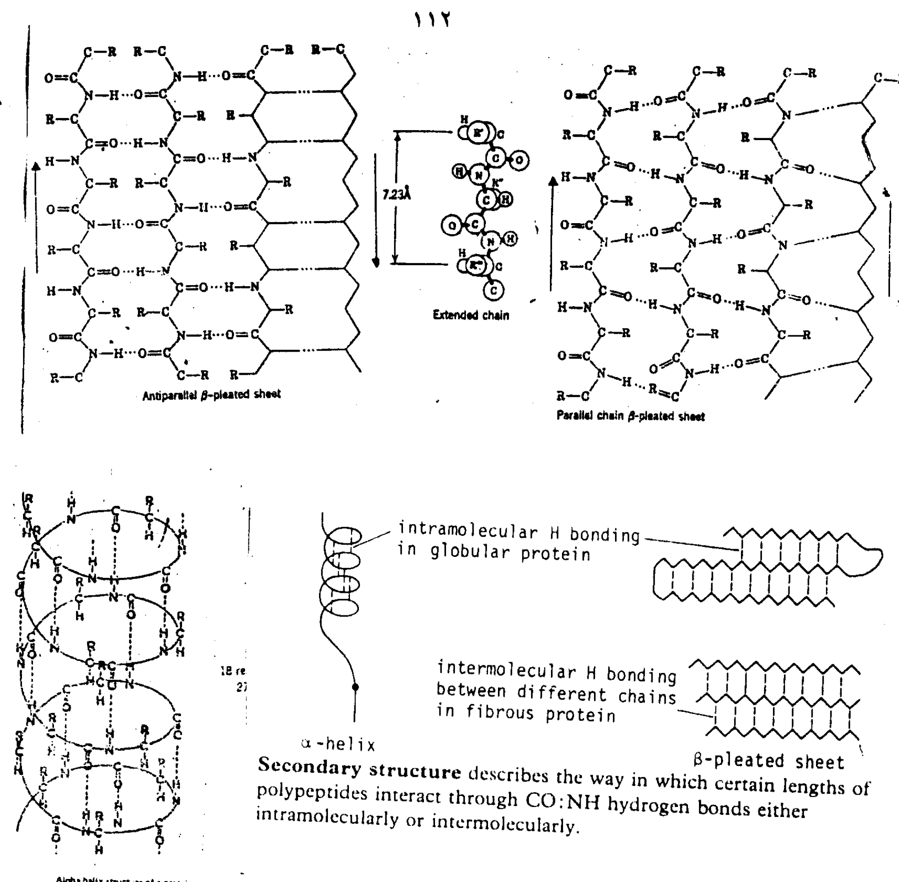
جـ – نموزج بيتا *B. Pleated sheet structure*

وهو التركيب البسيط غير الملتف وفيه ترتبط سلسلتين ببتيديتين (مـبرومتين) أو أكثر على طولها دون إلتفاف على بعضهما والروابط الثانوية الموجودة معظمها روابط أيدروجينية خارجية interhydrogen bonding بين السلاسل وبعضها لتثبيت الوضع الذى تأخذه السلاسل الببتيدية مع بعضها ويوجد هذا التركيب فى البروتينات الليفية Fibrous proteins مثل بروتين الفيروبين Silk Fibrion الذى يوجد فى الحرير الطبيعى .

وهذا البناء يمكن أن يوجد فى صورتين هما

١ – الشكل الغير متوازى antiparallel

٢ – الشكل المتوازى Parallel



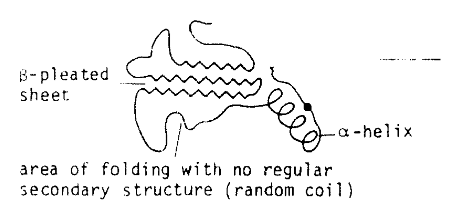
Secondary structure describes the way in which certain lengths of polypeptides interact through CO:NH hydrogen bonds either intramolecularly or intermolecularly.

رسم تخطيطى يوضح التركيب البنائى الثانى
لسلاسل البروتين Secondary structure

٣ – البناء الثالث Tertiary structure

إن البناء الثالث للبروتين ما هو إلا عبارة عن تلك الصورة التى تنشأ من إتحاد الصور المختلفة للأبنية الثانوية والترتيب العشوائى للمقاطع non ordered

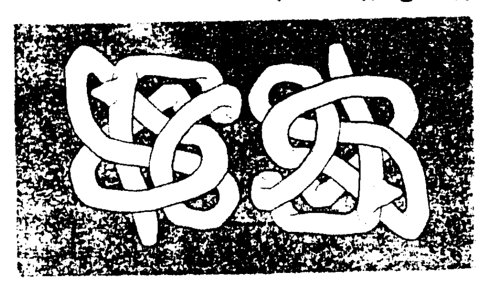
segments ومنها جميعا شكل جزئ البروتين ومن الأمثلة التى تحتوى على البناء الثالث للبروتين – السلسلة الببتيدية لإنزيم الدهيدروجينيز الخاص بالكبد Liver alcohol dehydrogenase حيث وجد أنه يحتوى على مركز مجوف يحتوى على ٦ صفائح متراصة متوازية Parallel Bleated sheets والمرفق بها أربع مقاطع طرفيه من الـ α - helix مع كمية بسيطة من السلسلة المتصلة Connecting chain بين بعض المقاطع .



Tertiary strudture التركيب البنائى الثالث

٤ – البناء الرابع _ Quaternary structure

وهو البناء الناتج من تجمع بعض جزيءات البروتين مع بعضها وهذا البناء يتوقف على نوع البروتين ونوع شحناته الكهربائية ودرجة حموضة المحلول وتعمل الرابطة ثنائية الكبريت فى تثبيت هذا البناء .



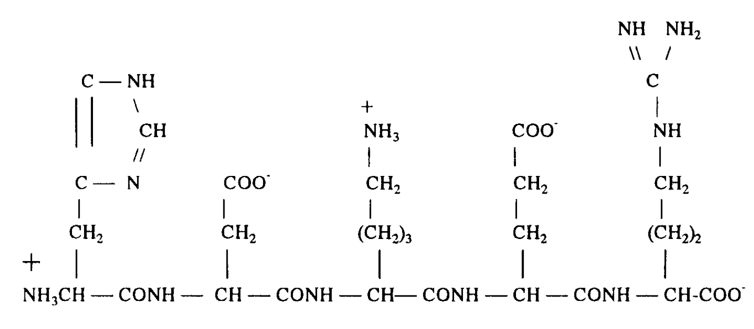
A protein dimer unit illustrating the quaternary structure of a complex globular protein.

البناء الرابع للبروتين

بعض الصفات الهامة بالبروتينات:

١ - *الخاصية الأمفوتيرية - تكوين زويتر أيون - نقطة التعادل الكهربى للبروتين*

إن إرتباط الأحماض الأمينية عن طريق مجموعاتها الألفا أمينية والألفا كربوكسيلية لتكوين الروابط الببتيدية يجعل هذه المجموعات فى وضع لا يسمح لها بظهور الشحنات الكهربية عليها إلا أنه لا يزال هنا مصدرين للمجموعات الفعالة التى تظهر عليها الشحنات الكهربية المصدر الأول منها يشمل المجموعات الطرفية (النهايات الأمينية والكربوكسيلية) والمصدر الثانى ويشمل مجموعات السلسلة الجانبية عن الأحماض الأمينية الحامضية والقاعدية كما فى المثال التالى:-



Histidine Aspartic Lysine Glutamic Arginine

من التوزيع السابق لأصول الأحماض الأمينية فى سلسلة الببتيد يتضح أن البروتينات تسلك سلوك الأحماض الأمينية تماما فى تفاعلها مع الأحماض والقلويات فهى مواد أمفوتيرية وبما أن لها خواص الألكتروليتات فهى تتحرك فى المجال الكهربى فى إتجاه تحدده محصلة الشحنة الكهربائية التى على الجزئ .

وتتأثر الشحنة الكهربية التى تظهر على الجزئ بدرجة تركيز أيون الأيدروجين ولكل بروتين درجة حموضة خاصة لا يتحرك عندها فى المجال

الكهربى وتسمى درجة الحموضة هذه بنقطة التعادل الكهربى Isoelectric point, I.E.P ففى المحاليل الحامضية بالنسبة لنقطة التعادل الكهربى يكون جزئ البروتين على صورة كاتيون ومحملا بشحنة موجبة ويتحرك نحو القطب السالب ، بينما فى المحاليل القاعدية يتحمل بشحنة سالبة ويتحرك نحو القطب الموجب أما فى المحاليل التى تتساوى فيها درجة الحموضة مع درجة التعادل الكهربى للبروتين فإن الحصيلة الجبرية للشحنات الكهربية تساوى صفرا ويكون الجزئ على صورة زويتر أيون Zwitter ion ولا يتحرك فى المجال الكهربى

$$\text{Protein}\begin{smallmatrix}NH_2\\ COO^-\end{smallmatrix} \xleftarrow{OH^-} \text{Protein}\begin{smallmatrix}NH_3^+\\ COO^-\end{smallmatrix} \xrightarrow{H^+} \text{Protein}\begin{smallmatrix}NH_3^+\\ COOH\end{smallmatrix}$$

Anion — Zwitter ion — Cation

٢ - ترسيب البروتينات :

ترسب البروتينات بطرق مختلفة منها تأثير الحرارة أو إضافة بعض الأيونات الموجبة أو السالبة.

فباستعمال الحرارة تترسب بعض أنواع البروتينات مثل الألبيومين من محاليلها على حالة متجمعة وتتوقف درجة الحرارة اللازمة للترسيب على نوع البروتين وعلى حموضة الوسط وتترسب جميع البروتينات من محاليلها بإضافة أيونات أملاح المعادن الثقيلة مث الكادميوم والزنك والنحاسيك والحديديك وعند معاملة البروتين بهذه الأيونات الموجبة يجب أن يكون جزئ البروتين على صورة أنيون (أى وسط قاعدى) حتى يمكن لهذه الأيونات الموجبة أن تتحد مع أنيون جزئ البروتين ويتخلص بعد ذلك من أيونات المعادن بتحميض المحلول أو معاملته بطرق أخرى .

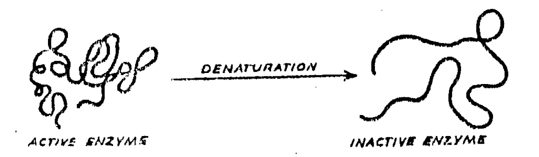
كما تترسب البروتينات من محاليلها بإضافة أيونات سالبة مثل حامض الفوسفوتنجستيك وحامض ثلاثى كلورو خليك وفى هذه الحالة يجب أن يكون البروتين على صورة كاتيون أى فى وسط حامضى حتى تتحد الأيونات الموجبة مع بروتين الأيونات السالبة وتوجد طرق ترسيب عكسية نتيجتها الحصول على راسب يمكن إذابته ثانية فى المحلول المذيب للبروتين وعادة لا يتغير التركيب الطبيعى للبروتين بترسيبه بهذه الطريقة. وفى بعض الأحيان يستعمل بعض أملاح الأمونيوم التى بإضافتها إلى محلول البروتين حتى يصل المحلول إلى درجة التشبع أو نصف التشبع تبعا لنوع البروتين. كما يمكن ترسيب بعض البروتينات بتغير حموضة المحلول حتى تصل درجة الحموضة إلى نقطة التعادل الكهربائى أو أكثر كما فى حالة ترسيب الكازين من اللبن .

٣ - *تغير الترسيب الطبيعى للبروتينات* ***Denaturation***

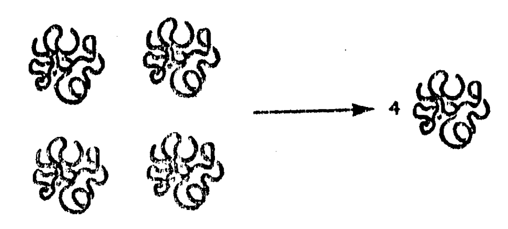
لكل بروتين تركيب خاص به يوجد عليه فى الطبيعة ويتأثر هذا التركيب ببعض المعاملات التى تحول البروتين إلى تركيب غير طبيعى Denaturation .

فبأثير الحرارة على البروتينات يتغير التركيب الطبيعى لجزئ البروتين نتيجة لإختلاف ترتيب الروابط الببتيدية Peptide linkages داخل الجزئ يسبب تكسير جميع الروابط المتقاطعة Crosslinkages داخل الجزئ ويصحب ذلك إختلاف فى بعض خواصه عن البروتين الطبيعى فيقل ذوبانه وتذداد درجة لزوجة محاليله . كما أن البروتينات يتغير تركيبها الطبيعى عند تعرضها للأشعة فوق بنفسيجية Ultraviolet light وأشعة إكس X-Rays .

وتختلف البروتينات المتغيرة عن البروتين الطبيعى فى بعض التفاعلات فيسهل تحليلها مائيا بواسطة الإنزيمات المحللة للبروتينات وتظهر بعض المجموعات الفعالة فى حالة منفردة مثل مجموعات الكبريتيد التى تبدو مرتبطة فى البروتين الطبيعى كما تفقد الإنزيمات عملها الحيوى بتغير تركيبها الطبيعى .



Representation of denaturation of a protein.



Representation of denaturation of an oligomeric protein under conditions not sufficiently severe to alter protomer conformation.

بروتين إنزيمى حدث له عملية الدنترة Denaturation وفقد نشاطه الوظيفى.

أنواع البروتينات

يوجد العديد من البروتينات ويرجع ذلك إلى إما إلى إختلاف الأحماض الأمينية فى جزيئاتها وإما إلى إختلاف الأحماض الأمينية وتتابعها فى السلسلة الببتيدية . والبروتينات تختلف فى درجة ذوبانها فى المذيبات فبعضها يذوب فى الماء والأخر يذوب فى الأملاح والكحول أو الأحماض و القواعدان .

وهناك نظم كثيرة لتقسيم البروتينات ولكننا سنختار أكثر هذه النظم شيوعا:

تقسيم البروتينات تبعا للتركيب الكيماوى ثم درجة الذوبان فى المذيبات المختلفة:

يعتبر هذا التقسيم من أكثر النظم المتبعة شيوعا لتقسيم البروتينات وهو يعتمد أولا على تركيب البروتين ثم بالدرجة الثانية على ذوبان البروتين فى المذيبات المختلفة . ويوجد ثلاثة أقسام رئيسية فى هذا التقسيم .

أولا – البروتينات البسيطة _Simple proteins

وهى بروتينات تتكون أساسا من أحماض أمينية فقط ولا ينتج عن تحليلها مائيا أنواع أخرى من المواد الكيميائية . كما يمكن تقسيم البروتينات البسيطة على حسب ذوبانها إلى الأقسام التالية :

١ – الألبيومات : Albumins

تذوب فى الماء وفى المحاليل المخففة للأملاح المتعادلة وفى الأحماض والقلويات المخففة . وتتأثر بالحرارة فترسب على حالة متجمعة ويمكن ترسيبها أيضا من محاليلها بتشبيع المحلول بكبريتات الأمونيوم .

ومن أمثلتها البيومين الدم blood albumin والبيومين البيض ovalbumin والبيومين اللبن lactalbumin وليوسين القمح Leucine .

٢ – الجلوبيولينات : Globuline

لا تذوب فى الماء ولكن تذوب فى محاليل الأملاح المخففة (٥ – ١٠ ٪ محلول كلوريد الصوديوم) وتتأثر بالحرارة وتترسب من محاليلها عند إضافة حجم منها إلى حجم محلول مشبع من كبريتات الأمونيوم .

توجد فى المملكتين الحيوانية والنباتية ومن أمثلتها جلوبيولين السيرم وجلوبيولين العضلات . كما أن كثير من الإنزيمات تقع تحت هذا النوع من

البروتينات مثل الفوسفاتيز والتربسين وكذلك الأجسام المانعة Antibodies كما توجد فى الحبوب مثل الأماندين فى اللوز والبجيومين Legumin فى البسلة .

ويحتوى هذا النوع من البروتينات على جميع الأحماض الأمينية الضرورية والغير ضرورية .

٣ - *الجلوتيلينات : Gluteline*

لا تذوب فى الماء أو محاليل الأملاح المتعادلة ولكنها تذوب فى القواعد والأحماض المخففة .

وتنتشر هذه البروتينات فى القمح والأرز ومن أمثلتها جلوتينين القمح Glutenin .

٤ - *البرولامين : Prolamins*

لا تذوب فى الماء ولا محاليل الأملاح أو القواعد والأحماض المخففة ولكنها تذوب فى الكحول ٨٠ ٪ وتحتوى على نسبة عالية من البرولين ومجاميع الأمين ولهذا إشتق إسم البرولامين .

وتوجد فى المملكة النباتية فقط ومن أمثلتها زين الذرة Zein وهو فقير فى التربتوفان والليسين وجليادين القمح وهوردين الشعير .

٥ - *البروتينات القرنية : Scleroproteins*

وهى بروتينات قرنية وذلك لوجودها فى قرون أظافر الحيوانات . وتوجد فى المملكة الحيوانية فقط . ومن أمثلتها بروتينات الشعر والحرير والصوف والحوافر والقرون .

وهى لا تذوب فى الماء أو فى محاليل الأملاح أو فى القواعد والأحماض المخففة ولكنها تذوب فى الأحماض والقواعد المركزة حيث يحدث لها تحليل مائى

جزئى . وهى مقاومة للإنزيمات الهاضمة . ومن أمثلتها أيضا الكولاجين Collagen والذى بغليانه فى الماء يحدث له تحلل مائى جزئى ليعطى الجيلاتين (الغراء) .

ثانيا – البروتينات المرتبطة : _Conjugated proteins

وهى أنواع عديدة من البروتينات مرتبطة بمواد أخرى غير بروتينية وبتحليلها مائيا ينتج الأحماض الأمينية مع المواد الأخرى الغير بروتينية ومن أمثلتها:–

١ – الجليكوبروتينات : Glycoproteins

وهى بروتينات تحتوى على شق كربوهيدراتى .. والسكرات التى ترتبط عادة بالبروتين هى المانوز والجلوكوز والفركتوز والأرابينوز والزيلوز وسكرات اليورونيك .. ومكان إرتباط السكر فى جزئ البروتين يكون خلال مجاميع الأيدروكسيل فى السيرين والثريونين .

ومن أمثلتها هرمونات الغدة النخامية وكذلك الهيبارين المانع لتجلط الدم .

٢ – الليبوبروتينات Lipoprotiens

وهى بروتينات تحتوى على شق دهنى مثل الأحماض الأدهنية أو الجلسريدات أو الكوليسترول أو الفوسفوليبيدات .

والليبوبروتين أما أن يكون ذائبا فى الماء مثل ليبوبروتينات السيرم وبعضها غير ذائب فى الماء مثل ليبوبروتينات الجهاز العصبى .

٣ – البروتينات النووية : Nucleoproteins

وهى بروتينات تحتوى على أحماض نووية RNA or DNA ومن أمثلتها البروتينات التى تدخل فى تكوين الكروماتين والريبوزوم وكذلك الهستون

والبروتامين وهما نوعان من البروتينات ترتبط مع الأحماض النووية لتكوين البروتينات النووية .

٤ - *البروتينات الفوسفاتية Phosphoproteins*

وهى بروتينات ترتبط بمجاميع الفوسفات ولذا تسمى الفوسفوبروتين .. وترتبط مجموعة الفوسفات مع مجموعة الأيدروكسيل فى السيرين أو الثريونين . ومن أمثلتها كازين اللبن Casein .

٥ - *البروتينات الفلزية Metaloprotiens*

وهى جميع أنواع البروتينات المحتوية على إحدى المعادن وهى كذلك مجموعة عريضة من البروتينات من أمثلتها الفريتين Ferritin ويوجد متحد مع الحديد وكذلك السيروبلازمين Cerulopasmin وهو يحتوى على عنصر النحاس كما أن هرمون الإنسولين يحتوى على الزنك وكذلك كازين اللبن تحتوى على عنصر الكالسيوم وكثير من الإنزيمات تحتوى على معادن مثل الزنك أو الحديد مثل إنزيم ديهيدروجينيز الكحول المحتوى على الزنك وإنزيمات السيتوكروم المحتوى على الحديد .

٦ - *البروتينات الملونة Chromoproteins*

وهى بروتينات تحتوى على مجموعة إضافية ذات لون مميز ولكنها تختلف فى تركيبها الكيميائى من بروتين لأخر ومن أمثلة ذلك الفلافوبروتينات ذات اللون الأصفر وهى تحتوى على مجموعة الريبوفلافين وكذلك هيموجلوبين الدم المحتوى على مجموعة الهيم Heme التى تكسب الهيموجلوبين اللون الأحمر . كما يرتبط الكلوروفيل ذات اللون الأخضر بأنواع خاصة من البروتينات فى النبات ليكسبها اللون الأخضر . ويرتبط الكاروتين ببعض البروتينات ليكسبها اللون البرتقالى . كما أن كثير من الإنزيمات ذات لون مميز وذلك لإرتباطها بمجموعة ملونة مثل إنزيم

الكتاليز والسيتوكروم والبيروكسيديز التى ترتبط بمجموعة الهيم كما أن صبغة الميلانين السوداء المسئولة عن لون البشرة والشعر ترتبط عادة بنوع من البروتينات يسمى melanoproteins (بعض النظم الحديثة لتقسيم البروتينات تضع كل من الفلافوبروتين والهيموبروتين كأقسام مستقلة)

ثالثا: البروتينات المشتقة : _ Derived proteins

التغيرات التى تطرأ على البروتينات السابقة الذكر وتؤدى لحدوث تغيرفى التركيب الكميائى او الطبيعيى لهذه البروتينات تؤدى لإنتاج ما يعرف بإسم البروتينات المشتقة وبذالك فإن إزالة المجاميع الإضافية فى البروتينات المرتبطة تؤدى لظهور البروتينات المشتقة وبذلك يمكن اعتبار كل من الهستون والبروتامين بإنهما بروتينات مشتقة نتيجة إزالة المجموعة المرتبطة وهى الأحماض النووية . ويقع تحت هذا القسم نواتج التحليل الجزئى للبرو تينات فمن المعروف ان تحليل البروتينات يتم كالاتى :-

بروتينات ← بروتيوزات أولية ← بروتيوزات ثانوية ← ببتونات ↓

أحماض أمينية ← ببتيدات بسيطة ← ببتيدات عديدة

وكل هذه النواتج ضمن البروتينات المشتقة . ومن الجدير بالذكر أن البروتين الذى حدث له عملية تغيرات طبيعية اى حدث له Denaturation يتبع هذا القسم وهذه العملية ايضاً مصحوبة بظهور البروتينات المشتقة .

البروتينات النووية والاحماض النووية

Nuclioprotains and Nuclaic

البوتينات النووية عبارة عن احماض نووية مع مادة بروتينية معقدة التركيب من نوع البروتامينات المرتبطة Conjugated proteins مثل الهستونات او البرمامينات وهى التى تمتاز بإحتوائها على احماض امينية قاعدية وتوجد هذه البروتينات فى

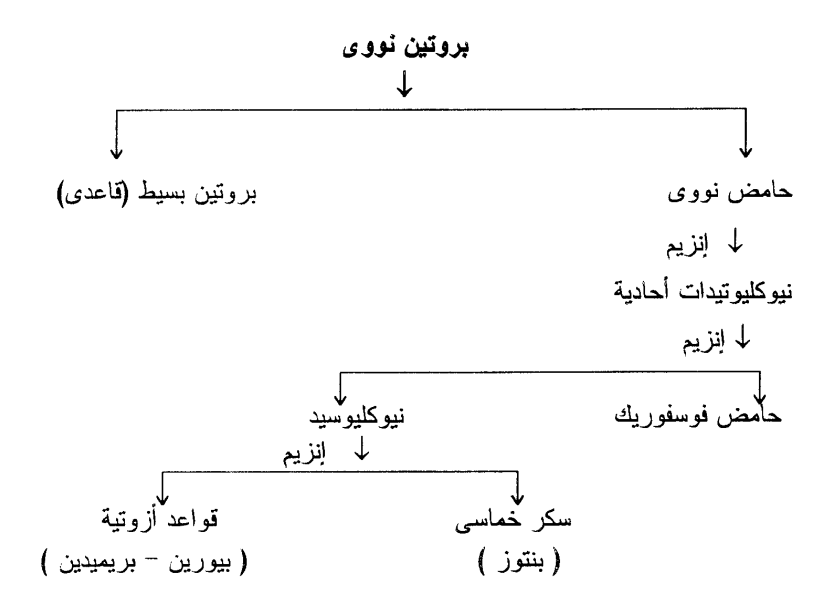
جميع الخلايا النباتية والحيوانية فتوجد فى النواه مركزة فى الكروموسومات .كما توجد فى السيتوبلاذم فتدخل فى تركيب الريبوزوم الذى يعتبر المركز الرئيسى لتكوين البروتين فى الخلية .

وتتحل البروتينات النووية تحليلا مائيا بواسطة الأحماض إلى :

١ - بروتينات بسيطة قاعدية (هستونات ، بروتامين)

٢ - أحماض نووية Nucleic acids

والأحماض النووية عبارة عن مواد عديمة التركيب البللورى ، عديمة اللون وتحتوى على عناصر الكربون والأيدروجين والأكسوجين والنيتروجين والفوسفور ولا تحتوى الأحماض النووية على عنصر الكبريت وهى غير قابلة للذوبان فى الماء ولها خواص حامضية وذات وزن جزيئى كبير (٥٠٠,٠٠٠ ، ١٠٠٠,٠٠٠) وبالتحليل المائى ينتج الاف من النيكيلوتيدات التى تتكون من قاعدة نتروجينية nitrogen base وسكر بنتوز وحوض فوسفوريك .



أولا: القواعد الأزوتية :

١ - قواعد البيورين :

وهى قواعد أزوتية حلقية لا تذوب فى الماء أو الكحول أو الأثير ويوجد منـه نوعين فقط مشتركين فى تركيب الأحماض النووية هما الأدنين والجوانين .

```
      N = C - OH            N = C - NH2           N = CH
      |   |                 |   |                 |   |
H2N - C   C - N             HC  C - N             HC  C - N
      |   ||    \\CH        |   ||   \\CH         ||  ||   \\CH
      N - C - N/            N - C - N/            N - C - N/
              |                     |                     |
              H                     H                     H
```

جوانين — أدينين — بيورين

ب - قواعد البريميدين :

وهى أيضا قواعد عضويـة نيتروجينيـة حلقيـة تـذوب فـى المـاء ولهـا شـكل متبلور ولها رائحـة مميزة مخدرة يوجد منهـا فـى الأحمـاض النوويـة السيتوسـين – اليوراسيل – الثيمين .

ثيمين: N = C - OH / HO - C C - CH_3 / N— CH

يوراسيل: N = COH / HO -C C - H / N — CH

سيتوزين: N = CNH_2 / HO- C HC. / N — C - H

بريميدين: N = C-H / HC C-H / N — C H

وقد توجد هذه القواعد الأزوتية سواء البريميدينيـة أو البيورينيـة فـى صـورة اينولية أو صورة كيتونية .

ثانيا : السكرات الخماسية The pentones sugars

يوجد نوعين من السكرات الخماسية الأول وهو سكر - ريبـوز وهـو يوجـد فى الحامض النووى (Ribonuleic acid (RNA والأخر وهو دى اوكسى ريبوز وهو يوجد فى الحامض النووى (Deoxyribonuleic acid (DNA

β-D-Ribofuranose

β-D-2-Deoxyribofuranose

ثالثا: النيوكليوسيدات Nucleosides

عند إرتباط السكر الخماسى مع القاعدة الأزوتية ينتج النيوكليوسيد وعلى ذلك فإن أنواع النيكليوسيدات المحتمل تكوينها نتيجة الإرتباط السابق هى :

١ - إدينوسين (أدنين - ريبوز) ٢ - جوانوسين (جوانين - ريبوز)

٣ - سيتيدين (سيتوسين - ريبوز) ٤ - يوريدين (يوراسيل -ريبوز)

٥ - دى أوكسى ادينوزين (ادنين + دى أوكسى ريبوز)

٦ - دى أوكسى جوانوسين (جوانين + دى أوكسى ريبوز)

٧ - دى أوكسى سيتيدين (سيتوزين + دى أوكسى ريبوز)

٨ - ثيمين + (ثيمين - دى أوكسى ريبوز)

والأربع أنواع الأولى توجد فى الأحماض النووية من نوع RNA أما الأربع الأخيرة فتوجد فى الأحماض النووية من نوع DNA وفيما يلى أمثلة لبعض أنواعها :

NH$_2$ N N H H N N HOH$_2$C O H H H H OH OH

Adenosine

O H HN O N H HOH$_2$C O H H H H OH OH

Uridine

يلاحظ أن الإرتباط بين مجموعة OH - الخاصة بالهيمى أسيتال على ذرة الكربـون رقـم (١) مـع النتروجين فـى الموضـع ٩ لقواعـد البيوريـن أو الموضـع ١ لقـاعدة البيميدين من خلال الرابطة الجليكوسيدية لتكوين النيكلوسيدات .

رابعا : النيوكليوتيدات Nucleotides

تعتبر النيوكليوتيدات الوحدة البنائية للأحماض النووية والنيكليوتيد ما هـو ألا نيكليوسـيد ادخـل فيـه حـامض فوسـفوريك نتيجـة تفـاعل أسـترة بيـن جــزئ حــامض فوسفوريك ومجموعة هيدروكسيل محددة من مجاميع السكر .

ويرتبط حامض الفوسفوريك مع مجموعة الهيدروكسيل فى الموضع ٢ أو ٣ أو ٥ فى حالة سكر الريبوز – أما فى حالة سكر دى أوكسى ريبوز يمكن يرتبـط فـى المواضع ٣ ، ٥ .

ويشتق النكليوتيدات كما هـو متبـع مـع تسـمية النيكليوسـيد مـن نـوع القـاعدة الأزوتية التى يحتويها فى الجدول التالى :

Base	Nucleoside	Nucleotide
Adenine	Adenosine	Adenylic acid
Guanine	Guanisine	Guanylic acid
Uracil	Uridine	Uridylic acid
Cytosine	Cytidine	Cytidylic acid
Thymine	Thymidine	Thymiylic acid

وفى حالة إرتباط القاعدة الأزوتية مع سكر دى – أوكسى – ريبوز – يحور الإسم الخاص بالنيكليوتيد بوضع كلمة - Deoxy قبل إسم النيكليوتيد فمثلا - Cytidylic acid يسمى Deoxy - Cytidylic والأدنيليك adenylic - تسمى Deoxy adenylic acid ومن الجدير بالذكر يوجد هناك مركبات حيوية هامة نيكليوتيدية مثل أدينوزين ثنائى فوسفات (ADP) والأدينوزين ثلاثى فوسفات (ATP) ، وجوانيدين ثنائى وثلاثى الفوسفات (GDP , GTP) وكذلك مركبات أخرى مهمة مثل : نيكوتيناأميد – أدينين – ثنائى نيكليوتيد (NAD) والذى يوجد فى الخلية فى صوره حرة ةهذه المركبات لها أهمية حيوية فى التمثيل الغذائى للكربوهيدرات والدهون .

Adenosine triphosphate (ATP)

الأحماض النووية Nucleic acids

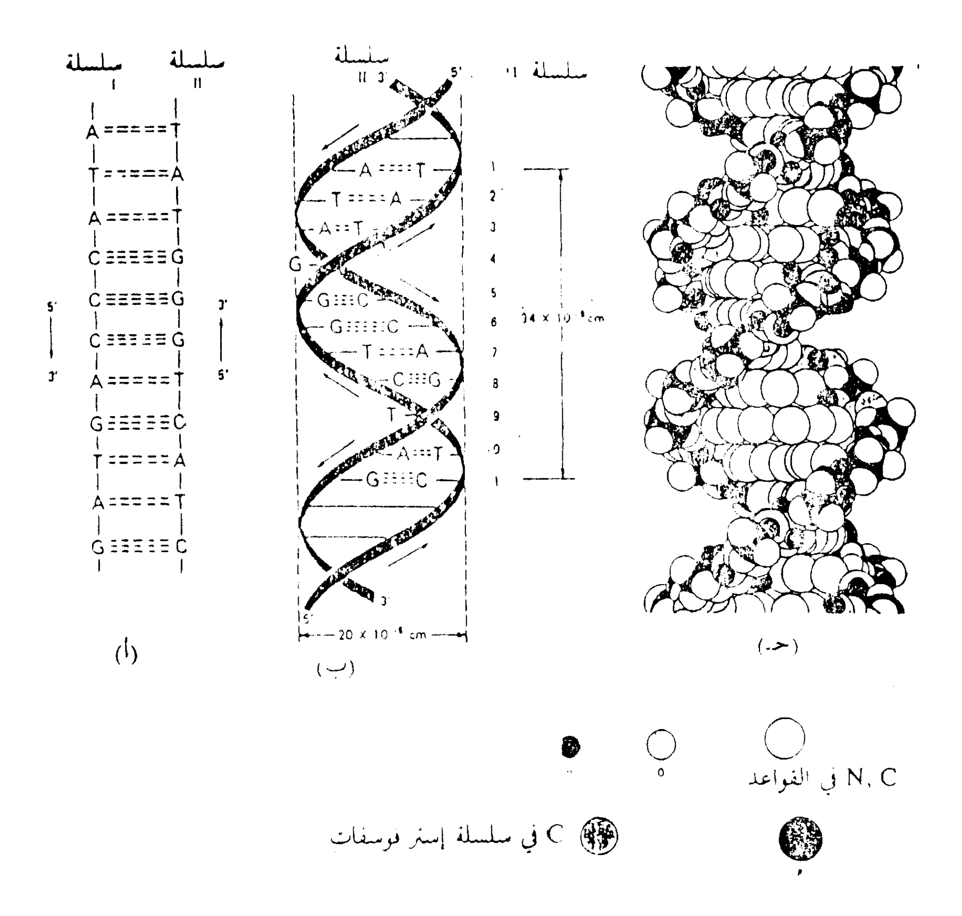
تتحد النيوكليوتيدات الأحادية لكل نوع من أنواع الأحماض النوويـة فـى عـدة منات أو أحيانا فى عدة الاف لتعطى جزيئا واحدا على هيئة سلسلة طويلة من البولـى نيكليوتيدات – وهكذا تكون الأحماض النووية تبعا لبنائها الكيميائى عبارة سلاسل مـن البولى ريبونيكليوتيدات (RNA) أو البولى ديزوكسى ريبونيوكليوتيدات (DNA) . ويتم إتحـاد النيوكليوتيـدات الأحاديـة فـى جزيئـات الأحمـاض النوويـة , DNA) RNA (بطريقة واحـدة ، عـن طريـق الروابـط الأسـترية التـى تتكـون بيـن أزواج النيوكليوتيدات عن طريق إتصالها بحامض الفوسفوريك . ويكون حامض الفوسفوريك متصـلا بـذرة الكربـون الثالثـة لسـكر الريبـوز (أو اليزوكسـى ريبـوز) التـابع لأحـد النيوكليوتيـدات وذرة الكربـون الخامسـة لـلريبوز (أو اليزوكســى ريبـوز) التـابع للنيوكليوتيد الأخر ويتضح ذلك من الرسم التالى لبعض جزيئات RNA , DNA .

بناء بعض جزيئات RNA , DNA

والمعتقد الأن أن الحمض النووى DNA له التركيب المقترح بواسطة Wasten and Crick وهو أن الحمض عبارة عن حلزون مزدوج يحتوى فى لفته على ١٠ نيكليوتيدات ولمسافة قدرها ٢٤ أنجستروم ويوجد بين السلسلتين روابط هيدروجينية تتبادل بين قواعد البيورين من سلسلة وقواعد البيريميدين من السلسلة الأخرى كما فى الشكل التالى الذى بين ثنائى سيتوزين مع الجوانين .

الإختلافات الأساسية فى تركيب الحامضين DNA, RNA

DNA	RNA
١ – يوجد فى النواة	يوجد فى السيتوبلازم
٢ – تحتوى على ديزوكسى ريبوز	يحتوى على ريبوز
٣ – يحتوى على ثيمين Thymine	يحتوى على يوراسيل
٤ – ترتيب القواعد فى النيكليوتيدات كالأتى : أدنين ، سيتوزين، جوانين، ثيمين	ترتيب القواعد النتروجينية كالأتى: ادينين ، سيتوزين ، جوانين يوراسيل
٥ – يوجد فى صورة حلزونى مزدوجاينين	توجد فى سلاسل غير مزدوجه



رسم تخطيطى لنموزج الحلزون المزدوج الذى غقترحه واطسون وكريك للحامض DNA (أ) الشريطان المتكاملتان والروابط الهيدروجينية بين القواعد المتكاملة (ب) الشريطان وهما ملتويان على هيئة الحلزون المزدوج وسمكه ٢٠ × ١٠⁻⁸ سم وتتكون الدورة من ١٠ أزواج من القواعد وطولها ٣٤ × ١٠⁻⁸ سم (جـ) نموزج فراغى لقطعة من الحلزون المزدوج للحامض DNA .

البــاب الثـــالـــث

الليبيدات Lipids

مقــدمة :

إشتقت كلمة ليبيد من كلمة إغريقية هى Lipos ومعناها الدهون وتنتشر الدهون والزيوت فى مملكتى النبات والحيوان وتتكون عموما من ثلاثة عناصر هى O - H - C وقد يدخل فى تركيب بعض المواد الليبيدية الفوسفور والأزوت والمواد الدهنية الحيوانية تستخرج من النسيج الشحمى الحيوانى وقد تكون صلبة مثل دهن الضأن والبقر أو لينة مثل دهن الخيل والخنزير أو دهن سائل مثل زيت السمك وأما الزيوت النباتية فهى تستخرج من بذور وثمار النباتات الزيتية ومن أهم الزيوت النباتية زيت السمسم – زيت القطن – زيت الكتان – زيت الخروع – زيت الذرة – زيت عباد الشمس – زيت التيل – زيت الفول السودانى – زيت فول الصويا .

وقد عرف بلمر Plummer (١٩٧٨) الليبيدات بأنها مجموعة من المواد التى توجد فى الطبيعة والتى تتكون من أسترات لأحماض دهنية ذات وزن جزيئى عالى وهذه المركبات غير ذائبة فى الماء ولكن تذوب فى مذيبات الدهون مثل الأسيتون والكحول وكلوروفورم أو البنزين .

ويجب التفرقة بين الزيوت والدهون والزيوت الطيارة التى هى عبارة عن تربينات Terpens (مضاعفات جزئ الأيزوبرين Isoprene) كذلك الزيوت والشحوم المعدنية فهى عبارة عن نواتج تقطير البترول ومعظمها هيدروكربون Hydrocarbons وتمتاز بكبر وزنها الجزيئى .

تقسيم الليبيدات Lipid classification

إقترح Bloor **التقسيم التالى لليبيدات :-**

أ - ليبيدات بسيطة Simple lipids

وهى أسترات الأحماض الدهنية مع كحولات مختلفة وتشمل :-

١ - *الزيوت والدهون Fats and oils*

وهى أسترات الأحماض الدهنية مع الجليسرول وحيثما تكون صلبة القوام على درجة الحرارة العادية تسمى دهون أم إذا كانت سائلة القوام على درجة الحرارة العادية تسمى زيوت .

٢ - *الشموع Waxes*

وهى أسترات الأحماض الدهنية مع كحولات أحادية الهيدروكسيل ذات وزن جزيئى عالى غير الجليسرول مثل الكوليسترول .

ب - ليبيدات مركبة Compounds lipids

تتكون من أسترات الأحماض الدهنية متحدة مع مركبات أخرى بجوانب الأحماض الدهنية والكحولات وتشمل :-

١ - *الفوسفوليبيدات Phospholipids*

تحتوى بجانب الأحماض الدهنية والكحولات على حامض فوسفوريك فى صورة أستر ومرتبطا مع قاعدة أزوتية - منها الفوسفاتيديل كولين - فوسفاتيديل إيثانول أمين - سفنجوميلين - أحماض فوسفاتيدية .

٢ - *الجليكوليبيدات : Glycolipids*

تحتوى ضمن تركيبها على أصل كربوهيدراتى ولا تحتوى على حامض فوسفوريك ومنها سيربروسيدات Cerebrosides وجانجليوسيدات .

٣ - ليبيدات مركبة أخرى :

مثل الليبوبروتينات Lipoproteins حيث تحتوى على أصل بروتينى وتعتبر أحيانا ضمن البروتينات المرتبطة.

كذلك الليبيدات الكبريتية Sulfolipids التى تحتوى على مركبات كبريتية.

أيضا الليبيدات الأمينية amino lipids التى تحتوى على مركبات أمينية.

جـ - الليبيدات المشتقة : Derived lipids

وهى المواد التى تنتج من التحليل المائى Hydrolysis للمركبات السابقة فهى تشمل الأحماض الدهنية والجليسرول والأستيرولات والكحولات الأخرى والألدهيدات والكيتونات الدهنية والقواعد الأزوتية التى توجد فى تركيب الليبيدات مثل الكولين وسفنجوزين وإيثانول أمين وسيرين .

توجد مواد مصاحبة لليبيدات فى الطبيعة تؤثر عليها من حيث اللون والطعم والرائحة ومقاومة الأكسدة والقيمة الغذائية ومنها الكاروتينات والتوكوفيرولات ومجموعة فيتامين K والأستيرولات .

قبل دراسة التقسيم السابق سنقوم بدراسة الأحماض الدهنية المختلفة حيث أنها تدخل فى تركيب معظم الزيوت والدهون المختلفة .

الأحماض الدهنية Fatty acids

الأحماض الدهنية المكونة للجلسريدات عبارة عن أحماض اليفاتية أحادية الكربوكسيل فى سلسلة غير متفرعة وتكون مشبعة أو غير مشبعة . والأحماض المنتشرة فى الزيوت والدهون تحتوى على عدد زوجى Even number من ذرات الكربون وأكثرها إنتشارا هى الأحماض المحتوية على ١٦ ، ١٨ ذرة كربون وتوجد

بنسب عالية بينما الأحماض التى تقل عن هـذا العدد (مـن ٤ - ١٤ ك) والتـى تزيـد عنه (من ٢٠ - ٢٦ ك) تكون قليلة الإنتشار وبنسب بسيطة .

والجدول التالى يبين التركيب الكيميائى للأحماض الدهنية الشائعة فى تركيب الليبيدات .

الحامض	الرمز الكيميائى	بعض مصادر وجوده
١ - أحماض مشبعة Saturated fatty acids		
حامض البيوتريك Butyric	$CH_3(CH_2)_2$ COOH	الزبد
حامض كابرويك Caproic	$CH_3(CH_2)_4$ COOH	الزبد - زيت جـوز الهنـد- زيت النخيل
حامض كابريلك Caprylic	$CH_3(CH_2)_6$ COOH	الزبد - زيت جـوز الهنـد- زيت النخيل
حامض كابريك Capric	$CH_3(CH_2)_8$ COOH	الزبد - زيت جـوز الهنـد- زيت النخيل
حامض لوريك Lauric	$CH_3(CH_2)_{10}$ COOH	زيت جوزالهند - لبن البقر والماعز
حامض الميريستيك Myristic	$CH_3(CH_2)_{12}$ COOH	زيت جوزة الطيب - دهن اللبن
حامض البالمتيك Palmitic	$CH_3(CH_2)_{14}$ COOH	زيت جوز الهند والنخيل والزيوت والدهون النباتية
حامض الإستياريك Stearic	$CH_3(CH_2)_{16}$ COOH	الزيوت والدهون النباتية والحيوانية
حامض الأراشيديك Arachidic	$CH_3(CH_2)_{18}$ COOH	زيت الفول السودانى ٥ ٪

الحامض	الرمز الكيميائى	بعض مصادر وجوده
٢ - أحماض غير مشبعة	**Unsaturated fatty acids**	
حامض بالميتواوليك Palmitoleic $C_{16:1}$ (9C)	$CH_3(CH_2)_5$-CH=CH - $(CH_2)_7$ - COOH	زيت السمك - دهن اللبن والطيور
حمض الأوليك Oleic $C_{18:1}$ (9 C)	$CH_3(CH_2)_7$ - CH=CH - $(CH_2)_7$ - COOH	الزيوت والدهون النباتية والحيوانية - المكون الأساسى فى الزيوت النصف جافة مثل زيت بذرة السمسم والقطن
حمض اللينوليك Linoleic , $C_{18:2}$ (9C , 12 C)	CH_3- CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH-CH_2-CH=CH$(CH_2)_7$ COOH	المكون الأساسى فى الزيوت النصف جافة مثل زيت بذرة السمسم والقطن
حمض لينولينيك Linolenic $C_{18:3}$(9C, 12C, 15C)	CH_3-CH_2-CH=CH --CH_2-CH=CH CH_2 CH=CH$(CH_2)_7$ COOH	المكون الأساسى فى الزيوت القابلة للجفاف مثل زيت بذرة الكتان
حمض الأراشيدونك Arachidonic $C_{20:4}$ (5C, 8C, 11C , 14 C)	$CH_3(CH_2)_4$-CH=CH-CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - -CH_2 - CH = CH - $(CH_2)_3$ - COOH	يتوفر فى الترسيبات الدهنية الحيوانية وترسيبات الكبد والمخ والكلاوى .

وتمتاز الأحماض الدهنية الغير مشبعة Unsaturated fatty acids بوجود رابطة زوجية واحدة monoethenoic أو رابطتين dienoic أو ثلاثة روابط Trienoic أو أكثر (عديدة) Polyenoic ويبدأ ترقيم هذه الأحماض إبتداء من ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل ويوضح موضع الرابطة الزوجية برقم

يدل على أن هذه الذرة والتالية لها يشتركان فى رابطة زوجية فمثلا رقم (٩) يدل على أن الرابطة الزوجية بين ذرتى الكربون ٩ ، ١٠ .

تمتاز هذه الأحماض بأن ذرات الكربون بها لا تكون حرة الدوران Free ratation لوجود رابطة زوجية أو أكثر ولذلك تمتاز بوجود تشابه هندسى geometrical isomerism بين أفراد هذه المجموعة من الأحماض (حيث تحمل ذرتى الكربون المشتركتين فى الرابطة الزوجية مجموعتين مختلفتين) . فعندما تكون المجموعات المتماثلة فى إتجاه واحد يكون المركب مضاهى Cis والعكس يكون مخالف Trans وإذا زادت عدد الروابط الزوجية زادت أيضا عدد المشابهات كما أن الصور المختلفة للمشابهات الهندسية تتشابه فى الخواص الكيميائية ولكنها تختلف فى الخواص الطبيعية .

ومن الجدير بالذكر أن الليبيدات التى تدخل فى تكوين أغشية الخلايا Cell membrenes تحتوى على أحماض دهنية غير مشيعة من نوع Cis مضاهى حيث يعطيها صفة المرونة ويطلق على الصورة المخالف Trans لحمض الأوليك التسمية : Eliadic acid .

```
CH3 - (CH2)7      H                 H          H
        \        /                   \        /
         C ==== C                     C ==== C
        /        \                   /        \
       H          (CH2)7 - COOH   CH3(CH2)7    (CH2)7 - COOH
```

حمض ايلاديك

Trans - oleic acid (eliadic)

حمض أوليك مضاهى

Cis - oleic acid

والأحماض الدهنية الغير مشبعة لينوليك واللينولينك والأراشيدونك تعرف بالأحماض الدهنية الأساسية وبالتالى لابد من توفر هذه الأحماض الثلاثة فى الغذاء.

ويلاحظ أيضا أن الأحماض الدهنية المحتوية على أكثر من رابطة زوجية قد تكون الروابط الزوجية متبادلة مع روابط فردية وتسمى Conjugated Fatty أو الروابط الزوجية بعيدة عن بعضها وليس بينها ترتيب مميز وتسمى Unconjugated fatty acids

$$- CH_2 - CH = CH - CH = CH - CH = CH -$$

conjugated system

$$- CH = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH = CH -$$

unconjugated system

والأحماض الغير مشبعة المحتوية على نظام Conjugated تنتشر فى الدهون ذات المصدر النباتى Vegetable oils وتمتاز هذه الأحماض بسرعة قابليتها للأكسدة ولذلك تستخدم فى صناعة مواد الطلاء والورنيش وتسمى بإسم الزيوت الجافة Drying oils بينما نجد أن النظام السائد فى الدهون الحيوانية هو Unconjugated .

مصادر وجود الأحماض الدهنية فى الطبيعة :

توجد أحماض البيوتريك والكابرويك والكابريليك والكابريك فى الزبد وزيت جوز الهند وزيت النخيل .. ويوجد حامض اللوريك فى زيت جوز الهند ٤٥ ٪ وزيت النخيل ٥ ٪ ولبن البقر والماعز .. وحامض الميرستيك يوجد فى زيت جوزة الطيب ٧٣ ٪ ودهن اللبن ١٠ ٪ .. أما حامض البالمتيك فيوجد فى زيت جوز الهند والنخيل والزيوت والدهون النباتية والحيوانية وكذلك حمض الإستياريك أما حمض الأراشيديك فيوجد فى زيت الفول السودانى ٥ ٪ .

أما بالنسبة للأحماض الغير مشبعة فيوجد حامض البالمتيوليك فى زيت السمك ودهن اللبن والطيور أما حمض الأولييك فيوجد فى الزيوت والدهون النباتية والحيوانية وحامض اللينولييك يعتبر المكون الأساسى فى الزيوت النصف جافة مثل زيت بذرة القطن والسمسم أما حامض اللينولينيك فيعتبر المكون الأساسى للزيوت القابلة للجفاف مثل زيت بذرة الكتان – أما حامض الأراشيدونك من أكثر الأحماض الدهنية عالية عدم التشبع ويوجد على هيئة أثار فى بعض الجليسريدات ومكون قليل أو رئيسى فى بعض الفوسفوليبيدات.

خواص الأحماض الدهنية الطبيعية :-

تختلف الأحماض الدهنية المشبعة فى ذوبانها فى الماء والكحول تبعا لطول سلسلتها الكربونية فحامض البيوتريك هو الوحيد سهل الذوبان فى الماء أما الأحماض ٦ ، ٨ ك فهى قليلة الذوبان وحامض الكابريك شحيح الذوبان فى الماء وبقية الأحماض بعد ذلك عديمة الذوبان ، والأحماض ٤ – ١٢ : تذوب فى الكحول والأعلى من ذلك عديمة الذوبان كما تتميز الأحماض من ٤ – ١٠ ك بقابليتها للتطاير فى بخار الماء ولذلك تسمى الأحماض الدهنية المتطايرة Volatile fatty acids .

والأحماض الأكبر من ذلك عديمة التطاير Non - volatile fatty acids والأفراد الأولى من الأحماض المشبعة (ك٤ – ك٨) زيتية القوام لها رائحة زنحة بينما الأحماض العالية شمعية القوام عديمة الرائحة وتتدرج درجة إنصهارها فى الإرتفاع كلما زاد عدد ذرات الكربون فى الجزئ ، أما الأحماض الغير مشبعة فهى زيتية القوام .

التفاعلات الكيميائية للأحماض الدهنية :

هناك تفاعلات خاصة بمجموعة الكربوكسيل وتفاعلات خاصة بالسلسلة الكربونية .

أولا: التفاعلات مجموعة الكربوكسيل للأحماض الدهنية المشبعة أو غير المشبعة

١ - بمعاملة الأحماض الدهنية بواسطة الجير الصودى والتسخين يفقد CO_2 من مجموعة الكربوكسيل ويعطى ألكان يقل بذرة فى حالة الأحماض الدهنية المشبعة وألكين يقل بذرة كربون من الأحماض الدهنية غير المشبعة

$$1 - R - CH_2 - CH_2 - COOH$$

حامض دهنى مشبع

$\Delta\downarrow$ جير صودى

$$R - CH_2 - CH_3 + CO_2$$

ألكان

$$2 - R - CH_2 - CH = CH - CH_2 - COOH$$

حامض دهنى غير مشبع

$\Delta\downarrow$ جير صودى

$$R - CH - CH = CH - CH_3 + CO_2$$

ألكين

٢ - مع الكحولات : تعطى جميع الأحماض الدهنية مع الكحولات إستر

$$R - COOH + R_1 - CH_2OH \rightarrow R - CO - O - CH_2 - R_1$$

إستر

٣ - الإختزال : إختزال مجموعة الكربوكسيل إلى كحول أول فجميع الأحماض الدهنية بمعاملتها بعامل مختزل تعطى الكحولات المقابلة .

$$R - COOH \xrightarrow[\text{عامل مساعد}]{H_2} R - CH_2OH$$

٤ – **تكوين الأملاح :** بتفاعل الأحماض الدهنية مع الفلزات – أكاسيد الفلزات – ايدروكسيدات – الكربونات – البيكربونات تعطى أملاح الحامض الدهنى الذائبة فى حالة الصوديوم أوالبوتاسيوم وغير ذائبة فى حالة الكالسيوم أو الماغنسيوم .

$$1 - R - COOH + K \longrightarrow R - COOK + H_2$$

$$2 - R - COOH + K_2O \longrightarrow R - COOK + H_2O$$

$$3 - R - COOH + K\ OH \longrightarrow R - COOK + H_2O$$

$$4 - R - COOH + K_2CO_3 \longrightarrow R - COOK + H_2O + CO_2$$

$$5 - R - COOH + KHCO_3 \longrightarrow R - COOK + H_2O + CO_2$$

وأملاح الصوديوم أو البوتاسيوم للأحماض الدهنية هى الصابون الذى يذوب فى الماء أما أملاح الكالسيوم والماغنسيوم لا تذوب فى الماء ولذلك يسمى الماء الذى به كالسيوم أو ماغنسيوم بالماء العسر حيث يحل محل الصوديوم فى الصابون وبهذا لا يرغى الصابون فى الماء العسر .

٥ – **تكوين أميدات :** تتفاعل الأحماض الدهنية مع الأمونيا لتعطى أميدات

$$R - COOH + NH_3 \longrightarrow R - CONH_2 + H_2O$$

أميد

٦ – **تكوين هاليد الأسيل :** تتفاعل الأحماض الدهنية مع كلوريد الثيونيل ويتكون هاليد أسيل

$$R - COOH + SOCl_2 \longrightarrow R - COCl + H\ Cl + SO_2$$

ثانيا : تفاعل السلسلة الكربونية :

أ) – لوجود مجموعة هيدروكسيل بالسلسلة الكربونية تعطى مع أندريدات الأحماض مشتقات أستيلية فى حالة ، أندريد حامض الخليل أو مشتقات بنزويل فى حالة أندريد حامض البنزويك .

$$R - CH_2 - CH(OH) - CH_2 - COOH + (CH_3 - CO)_2O$$

أندريد حمض الخليك

↓

$$R - CH_2 - CH(O - CO - CH_3) - CH_2 - COOH + CH_3 - COOH$$

مشتق أستيلى — حمض خليك

ب) - لوجود الرابطة الزوجية بالأحماض الدهنية غير مشبعة يمكنها من أن تتفاعل بالإضافة كالآتى :

١ - مع الأيدروجين: تتفاعل الأحماض الدهنية غير المشبعة مع الأيدروجين وتعطى أحماض دهنية مشبعة فأحماض الأوليك - لينوليك - لينولنيك - الإيديك مع الأيدروجين تعطى إستياريك

$$R - CH_2 - CH = CH - COOH$$
$$\downarrow H_2$$
$$R - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$$

ولكن حمض ريسينوليك مع الأيدروجين يعطى ١٢ - هيدروكسى حامض أستياريك

٢ – مع الهالوجينات Cl_2 - Br_2 - I_2 تتفاعل بالإضافة فى موضع الروابط الزوجية معطية أملاح الهالوجينات للأحماض الدهنية عديمة اللون

$$R - CH_2 - CH = CH - COOH \xrightarrow{I_2} R - CH_2 - \underset{|}{\overset{}{CH}} - \underset{|}{CH} - COOH$$

R - CH₂ - CH - CH - COOH with I on each CH:

$$R - CH_2 - \underset{\underset{I}{|}}{CH} - \underset{\underset{I}{|}}{CH} - COOH$$

فحامض الأوليك مع اليود يعطى ٩ ، ١٠ داى يودو حامض أستياريك

جـ) – الأكسدة: تتأكسد الأحماض الدهنية الغير مشبعة عند موضع الرابطة الزوجية بواسطة برمنجنات البوتاسيوم وكذلك الأوزون كالآتى :

أ – برمنجنات البوتاسيوم المخففة فى وسط قلوى

يحدث أكسدة للرابطة الزوجية ويتكون مركب ثنائى الهيدروكسيل عند موضع الرابطة الزوجية فحامض الأوليك يعطى ٩ ، ١٠ داى هيدروكسى حامض إستياريك .

$CH - (CH_2)_7 - COOH$
\\
$CH - (CH_2)_7 - CH_3$

Oleic acid

$KMnO_4$ ↓ مخففة ووسط قلوى

$HO - CH - (CH_2)_7 - COOH$
\
$HO - CH - (CH_2)_7 - CH_3$

9 , 10 dihydrooxy stearic acid

ب – باستخدام برمنجنات بوتاسيوم مركزة ووسط حامضى يحدث كسر عند الرابطة الزوجية وأكسدة كالآتى :

$$CH - (CH_2)_7 - COOH$$
$$\backslash\backslash$$
$$CH - (CH_2)_7 - CH_3$$

Oleic acid

$KMnO_4$ ↓ مركزة ووسط حامضى

$$COOH - (CH_2)_7 - COOH + COOH - (CH_2)_7 - CH_3$$

azelaic acid　　　　Pelargonic acid

وهكذا بالنسبة للأحماض الدهنية الغير مشبعة الأخرى.

جـ – الأوزون O_3 : تعطى الأحماض الدهنية غير المشبعة مع O_3 مركب يسمى Ozonide عند الرابطة الزوجية ثم يحدث تحلل لمركب Ozonide بالماء ويتكـون ألدهيدات التى تتأكسد إلى أحماض بواسطة H_2O_2 المتكون أثنـاء التفـاعل وحـامض الأوليك تفاعله مع الأزونيد كالآتى :

$$O_3 + CH - (CH_2)_7 - COOH$$
$$\backslash\backslash$$
$$CH - (CH_2)_7 - CH_3$$

Oleic acid

↓

$$O — CH - (CH_2)_7 - COOH$$
$$/ \quad |$$
$$O \quad |$$
$$\backslash \quad |$$
$$O — CH - (CH_2)_7 - CH_3$$

Ozonide oleic acid

↓ H_2O

$$H_2O_2 + CHO - (CH_2)_7 - COOH + CHO - (CH_2)_7 - CH_3$$

azelaic ahdehyde　　　　Pelargonic aldhyde

↓ H_2O_2

$$COOH - (CH_2)_7 - COOH + COOH - (CH_2)_7 - CH_3$$

azelaic acid　　　　Pelargonic acid

جـ – الأكسدة بواسطة الأكسوجين : عند تعرض الأحماض الدهنية الغير مشبعة للأكسجين فى ظروف رطوبة وإضاءة وعامل لمس مثل النحاس يحدث تفاعل يسمى autoxidation حيث يتفاعل الحامض الدهنى الغير مشبع مع O_2 ليعطى نواتج مختلفة تسمى مركبات البيروكسيدات

1) $CH_3 - (CH_2)_7 - CH$
‖
$COOH - (CH_2)_7 - CH$

Oleic acid

↓ O_2

$O — CH - (CH_2)_7 - COOH$
| |
$O — CH - (CH_2)_7 - CH_3$

Peroxide oleic acid

$CH_3 - (CH_2)_7 - CH - O$
| |
$COOH - (CH_2)_7 - CH - O$

Peroxide

↓

$CH_3 - (CH_2)_7 - CHOH$
|
$COOH - (CH_2)_7 - C = O$

9 Keto - 10 - hydroxy stearic acid

↓

$CH_3 - (CH_2)_7 - CHO$ + $COOH - (CH_2)_7 - CHO$

Pelargonic aldhyde ↓ azelaic ahdehyde

$CH_3 - (CH_2)_7 - COOH$ + $COOH - (CH_2)_7 - COOH$

Pelargonic acid azelaic acid

كما أن الزيوت الجافة التى تستعمل فى صناعة الورنيش والطلاء مثل زيت الكتان تحتوى على جليسريدات ذات درجة عالية من عدم التشبع ولها القدرة على أن تمتص أكسجين الجو وتتأكسد إلى مركبات كثيرة (ذات وزن جزيئى منخفض) تتبلمر مع بعضها وتكون طبقة عازلة ومن المركبات الوسطية التى تتكون نتيجة إتحاد الأكسجين والرابطة الزوجية المركبات التالية :

```
 - CH - CH -        - C = C -        - C - C -
   |    |             |   |            ||  |
   O  - O            HO   OH           O   OH
  Peroxide           enediol        ketohydroxide
 - CH —— CH -                      - HC —— CH -
     \  /                               \  /
      O                                  O
   Epoxide                               ↓
                                         O
                                      Moloxide
```

١ – الليبيدات البسيطة Simple lipids

تتحد الأحماض الدهنية مع الجليسرول بواسطة الرابطة الإستيرية ويكون ما يعرف بإسم الجلسريد وحيث أن هناك ثلاثة مجموعات كحولية على الجليسرول فإنها ممكن أن تتحد مع ثلاثة أحماض دهنية فيتكون الجلسريد الثلاثى Triglyceride والرمز العام لها :

```
             O
             ||
 CH2 - O - C - R
 |           O
 |           ||
 CH - O -  C - R'
 |           O
 |           ||
 CH2 - O - C - R''
```

وقد تتشابه مجموعات R , $R^{\backslash\backslash}$, $R^{\backslash\backslash}$ أو تكون مختلفة تماما كما يتضح من الرموز التالية:

```
        O                              O
        ||                             ||
CH2 - O - C - C17H33         CH2 - O - C - C15H31
        O                              O
|       ||                             ||
CH  - O - C - C17H33         CH - O - C - C17H35
|       O                              O
|       ||                             ||
CH2 - O - C - C17H33         CH2 - O - C - C17H35
```

ثلاثى أولين (جلسريد بسيط)   بالميتو – داى أستيارين (جلسريد مختلط)

تسمية الجليسريدات البسيطة

يشتق إسم الجلسريد من أسماء الأحماض الدهنية الداخلة فى التركيب – إذا ما دخل فى تركيب الجلسريد حمض دهنى واحد فيستبدل نهاية الحامض (c) إلى الحرف اللاتينى (n) فمثلا جلسريد أحادى يدخل فى تركيبه حامض دهنى بيوتيريك butyric يسمى α - mono- butyrin إذا ما كان الحامض فى الوضع α أما إذا كان فى الوضع β يسمى β - mono - butyrin ورمزهما كالآتى :

```
CH2 - O - C - (CH2)2 - CH3        CH2OH
|         ||                      |
CHOH      O                       CH - O - C - (CH2)2 - CH3
|                                 |        ||
CH2OH                             CH2OH    O
```

α - mono- butyrin β - mono - butyrin

وإذا ما إتحد الجلسرول مع حامضين دهنيين مختلفين يتكون جلسريد ثنائى خليط يسمى كالأتى : الحمض الأول فى التسمية يغير أخره إلى الحرف اللاتينى O

حيث يستبدل الحرفان (ic) فى نهاية إسم الحامض إلى الحرف اللاتينى (o) وأما الإسم الأخير فى التسمية يستبدل الحرف الأخير (c) بالحرف (n) أما عند إتحاد الجلسرول مع حامضين دهنيين من نوع واحد يتكون جلسريد ثنائى بسيط ويسمى كالآتى : يغير نهاية الحامض c إلى n مع سبقة بكلمة di فمثلا إتحاد ٢ جزيئ من حامض إستياريك مع الجلسرول يتكون المركبان :

1 - α - α_1- distearin 2 - α - β - distearin

ورموزهما كالآتى :

```
CH2 - O -  C - (CH2)16 CH3          CH2 - O - C - C15H33
|          ||                       |         ||
|          O                        |         O
CHOH                                CH - O - C - C16H33
|                                   |        ||
CH2 - O - C - (CH2)16 CH3           |        O
          ||                        CH2 -OH
          O
```

α ,α distearin α_1, β , distearin

أما إذا إتحد جزيئان من حمض دهنى من نوعين مختلفين مع الجلسرول يتكون جلسريدات ثنائية خليطة فمثلا إتحاد الأوليك والبالمتيك مع الجلسرول يتكون المركبان التاليان :

α - oleo - β - palmitin , α - palmito - β - olein

ورموزهما كالتالى :

```
CH2 - O - CO -C17H33          CH2 - O - CO -C15H31
|                             |
CH - O - CO -C15H31           CHO - O - CO -C17H33
|                             |
CH2 - OH                      CH2 - O - H
```

α - oleo - β - palmitin , α - palmito - β - olein

أما إذا إتحد الجلسرول مع ثلاثة أحماض دهنية من نوع واحد يتكون جلسريد ثلاثى بسيط يسمى كالأتى : يغير نهاية الحامض إلى الحـرف n ويسبقه فـى التسـمية كلمة tri فمثلا عند إتحاد الجلسرول من حامض بالمتيك يتكون مركـب تـراى بـالمتين tri - palmitin وهو جلسريد ثلاثى بسيط ورمزه :

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad\; O \\
\quad\quad\; \backslash\backslash \\
CH_2 - O - C - (CH_2)_{14} - CH_3 \\
\quad\quad\quad\quad\quad | \\
CH - O - CO - (CH_2)_{14} - CH_3 \\
\quad\quad\quad\quad\quad | \\
CH_2 - O - C - (CH_2)_{14} - CH_3 \\
\quad\quad\quad\; || \\
\quad\quad\quad\; O
\end{array}
$$

tri - palmitin

أما إذا إتحد الجلسرول مع ثلاث أحماض دهنية مختلفة يتكون جلسريد ثلاثـى مختلط فمثلا عند إتحاد الجلسرول مع حامض بيوتـيريك – كـابريك – لوريـك فيكـون المركب إسمه كالتالى :

α - butyro - β - capro - α - laurin

ورمزه

$$
\begin{array}{l}
CH_2 - O - C - (CH_2)_2 - CH_3 \\
|\quad\quad\quad\; || \\
|\quad\quad\quad\; O \\
CH - O - C - (CH_2)_8 - CH_3 \\
|\quad\quad\quad\; || \\
|\quad\quad\quad\; O \\
CH_2 - O - C - (CH_2)_{10} - CH_3 \\
\quad\quad\quad\quad || \\
\quad\quad\quad\quad O
\end{array}
$$

<u>ملحوظـة:</u> عنـد إتحـاد الأحمـاض الدهنيـة المختلفـة مـع الجلسـرول يتكـون مشـابهات موضعية عديدة وذلك على حسب أنواع الأحماض الدهنية المختلفة فمثـلا عنـد وجـود

عشرة أحماض دهنية مختلفة ترتبط بالجلسرول يتكون أكثر من ٥٥٠ جلسريد مختلف من الجلسريدات السابقة الذكر الأحادية والثنائية والثلاثية .

خواص الجلسريدات الطبيعية والكيماوية

تختلف الدهنيات فى خواصها الطبيعية والكيميائية تبعا لمكونات جلسريداتها من الأحماض الدهنية والمواد المختلفة التى تخطلط بها ويظهر هذا الإختلاف فى اللون والطعم والرائحة والصلابة ودرجة الإنصهار ومعامل الإنكسار ٠٠٠٠ إلخ ذلك من الخواص .

الجلسريدات النقية عادة يكون عديمة اللون والطعم والرائحة – ويرجع لون الزيوت والدهون إلى وجود المواد الملونة التى تختلط مع المواد الدهنية عند فصلها من مصادرها مثل الكلوروفيل أو الكاروتينات – أما الطعم والرائحة فيرجع إلى وجود مواد مختلطة بالدهنيات سواء فى مصدرها الطبيعى أو تكونت بها أثناء صناعتها . ومن أهم الخواص الكيميائية للجلسريدات الموجودة فى المصادر الطبيعية سواء كانت زيت أو الدهن هو التحلل المائى والتصبن .

١ – التصبن Saponification

وفيها يتم معاملة الدهن بواسطة القلويات مثل الصودا الكاوية فيتكون صابون (ملح الصوديوم للأحماض الدهنية) والذى عند معاملته بواسطة الأحماض المعدنية ينفرد خليط من الأحماض الكربوكسيلية وعن طريق التقطير التجزيئى فإنه يمكن الحصول على الأحماض الكربوكسيلية كلا على حدة وعلى نطاق تجارى وبدرجة نقاوة تزيد عن ٩٠ ٪ .

$$\begin{array}{lcl} CH_2 - OCO - (CH_2)_{16} - CH_3 & & CH_2OH \\ | & & | \\ CH - OCO - (CH_2)_{16} - CH_3 + NaOH & \rightarrow & CHOH + 3\ CH_3(CH_2)_{16}COONa \\ | & & | \qquad\qquad\qquad \downarrow \\ CH_2 - OCO - (CH_2)_{16} - CH_3 & & CH_2OH \qquad \text{(soap)} \end{array}$$

ستيارات صوديوم (صابون)

٢ – التحليل المائى Hydrolysis

يتم التحليل المائى للجلسريدات بإضافة جزيئات ماء للرابطة الإستيرية حيث ينتج الجلسرول وثلاث جزيئات من الأحماض الدهنية – ومعظم التحليل المائى يعزى إلى وجود إنزيم الليبيز والتفاعل التالى يمثل تحلل كامل لجلسريد ثلاثى بالمتين .

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - CO - C_{15}H_{31} \\ | \\ CHO - CO - C_{15}H_{31} \xrightarrow{3H_2O} 3\ C_{15}H_{31}COOH + \begin{array}{l} CH_2O \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \\ | \\ CH_2 - O - CO - C_{15}H_{31} \end{array}$$

حمض بالمتيك   جليسرول

بالتحليل المائى الجزيئى للجلسريدات ينتج جلسريدات أحادية وثنائية وهذه المركبات مهمة لأنها تعمل كمواد مستحلبة لإحتوائها على مجاميع ذائبة فى الدهون ومجاميع ذائبة فى الماء .

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - CO - R \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2 - OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - O - CO - R \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

α - Monoglyceride   β - Monoglyceride

جليسريدات أحادية

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - CO - R \\ | \\ CH - OH \\ | \\ CH_2 - O - CO - R \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH - O - CO - R \\ | \\ CH_2 - O - CO - R \end{array}$$

α - α diglyceride   α - β - diglyceride

هدرجة الزيوت Oil hydrogenation

إن عملية الهدرجة عبارة عن إضافة ذرات الهيدروجين إلى الأحماض الدهنية غير المشبعة لإنتاج ليبيدات أكثر صلابة . وتستعمل هذه العملية لتحويل الزيوت النباتية السائلة إلى أنواع من الدهون الصناعية والمارجارين الأكثر صلابة وعندما تتم هدرجة هذه الزيوت يمكن إستعمالها على نطاق صناعى فى القلى .

وتتلخص عملية الهدرجة فى إضافة الأيدروجين إلى الروابط الزوجية الموجودة فى الأحماض الدهنية غير المشبعة للجلسريدات الثلاثة على درجة حرارة عالية (١٥٠ – ٢٠٠ ° م) وفى وجود عوامل مساعدة مثل النيكل أو الحديد أو البلاديوم حسب المعادلة التالية:-

$$R - CH = CH - R \xrightarrow[150 - 200\ C^{o}]{Ni\ ,\ H_2} R - CH_2 - CH_2 - R$$

Unsaturated acid   Saturated acid

فحامض الأوليك الزيتى القوام يتشبع بالأيدروجين ويتحول إلى حامض إستياريك صلب القوام :-

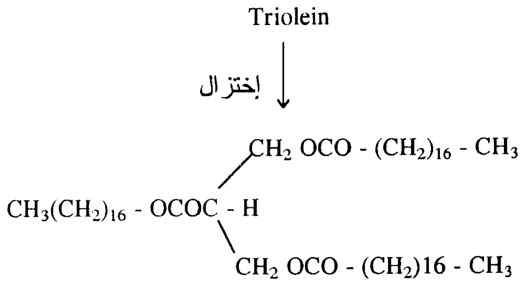
$$CH_3(CH_2)_7 - CH = CH\ (CH_2)_7 - COOH \rightarrow CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$$

Oleic acid   Stearic acid

وكذلك تختزل الجلسريدات الثلاثة غير المشبعة مثل ثلاثية الأولين بالأيدروجين فى وجود النيكل إلى جلسريدات ثلاثية مشبعة مثل ثلاثية الإستيارين صلب القوام .

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2OCO\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH=CH(CH_2)_7\text{-}CH_3 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\
CH_3(CH_2)_7\text{-}CH=CH(CH_2)_7\text{-}OCOC\text{-}H \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2OCO\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH=CH(CH_2)_7\text{-}CH_3
\end{array}
$$

Triolein



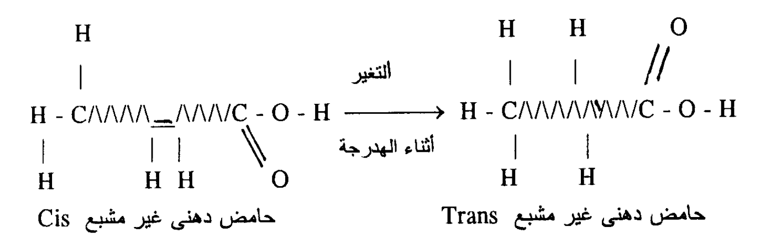
Tristearin

ويستعمل العامل المساعد على صورة معلق فى الزيوت أثناء عملية الهدرجة ثم يفصل بعدها بالترشيح . وتتوقف سرعة الهدرجة وكذلك خواص المادة الناتجة على درجة الحرارة وتركيز العامل المساعد ونوع الزيت المستعمل .

وهدرجة الزيوت النباتية تقلل من قابليتها للتزنخ وتقلل أيضا من قيمتها الغذائية لأن نسبة من الأحماض الدهنية الضرورية تتحول إلى أحماض دهنية مشبعة غير ضرورية .

ومن الصعب إستعمال الزيوت النباتية التى تتكون أساسا من أحماض دهنية غير مشبعة فى حالتها الطبيعية فى صناعة الأغذية حيث أنها تتعرض للأكسدة ولا تعطى منتجات غذائية ذات نوعية عالية مشابهه للأغذية المصنوعه من الدهون المشبعة كما أن التفاعلات الكيميائية التى تنتج من عملية الأكسدة تؤدى إلى ظهور روائح كريهة ومذاق فاسد – ومن أجل إستعمال الزيوت ذات المحتوى العالى من الأحماض الدهنية غير المشبعة فى صناعة المنتجات الغذائية وللمحافظة على النوعية العالية من المنتجات الغذائية فى الوقت ذاته فإنه يجب هدرجة الزيوت هدرجة جزئية

. وينتج عن عملية الهدرجة أيضا أحماض دهنية غير مشبعة مخالفة Trans .
وبصفة عامة يوجد متشابهان للأحماض الدهنية غير المشبعة المضاهية Cis ، المخالفة Trans وإذا وجدت ذرات الأيدروجين فى إتجاه واحد للجانب الذى يحتوى على الرابطة الزوجية تسمى Cis وإذا كانت ذرات الأيدروجين فى إتجاهين مختلفين على جانب الرابطة الزوجية تسمى Trans



وبعكس الزيوت الأخرى فإن زيت النخيل يمكن إستعماله فى صناعة الأغذية بدون هدرجة حيث أنه فى حالته الطبيعية يظهر مميزات لا تكتسبها الزيوت إلا من خلال عملية الهدرجة فمثلا زيت النخيل يقاوم الأكسدة ويسمح تركيب الأحماض الدهنية فيه بإنتاج البنية الغذائية والتماسك الغذائى المطلوبين للأغذية المصنعة ويتم إستخراج زيوت نوى النخيل عن طريق عصر النوى البيضاء لثمار النخيل .

وزيت النخيل هو نصف صلب فى حالته الطبيعية لإحتوائه على أحماض مشبعة وهى البالميتيك بنسبة ٤٤ ٪ وإستياريك ٥ ٪ وأحماض غير مشبعة التى تشمل حامض أولييك بنسبة ٤٠ ٪ ولينولييك بنسبة ١٠ ٪ .

ودلت الدراسات الحديثة أن الأحماض الدهنية غير المشبعة المخالفة Trans فى الزيوت المهدرجة قد يكون لها تأثير ضار على مستويات كوليسترول الدم وتحذر التوصيات من الهيئات العلمية الغذائية العالمية من زيادة إستهلاك الدهون المهدرجة والأحماض الدهنية غير المشبعة المخالفة Trans حيث تؤدى إلى رفع مستوى

الكوليسترول فى الدم وأن أحد عوامل الخطر المتعلقة بأمراض القلب هو إرتفاع مستوى الكوليسترول فى الدم .

جفاف الزيوت Drying of oils

يرجع جفاف الزيوت إلى إمتصاص الأكسوجين فيضاف إلى الروابط الزوجية وتتكون مركبات وسطية من فوق الأكسيد التى تتجمع مع بعضها وتكون مركبات ذات وزن جزيئى مرتفع يطلق عليها Polymers وتتوقف قابلية الزيت للجفاف على درجة عدم تشبعها أى على نسبة الأحماض الدهنية الغير مشبعة خصوصا الأحماض التى بها أكثر من رابطة زوجية (اللينوليك ، اللينوليتك) وعادة يتخذ العدد اليودى كدليل على قابليتها للجفاف فتقسم إلى ثلاثة أنواع كما يلى:

١) – زيوت قابلة للجفاف : Drying oils

وهى الزيوت التى تجف بسرعة عند تعرضها للجو وهى تشمل الزيوت التى لها عدد يودى يزيد عن ١٣٠ مثل زيت بذرة الكتان (١٧٠ – ٢٠٠) وزيت فول الصويا (١٣٧ – ١٤٠) وزيت عباد الشمس (١٣٠ – ١٣٨) وهى تحتوى على نسبة مرتفعة من حامض لينوليك وحامض لينولينيك يستعمل هذا النوع من الزيوت فى صناعة بعض أنواع مواد الطلاء .

٢) – زيوت بطيئة الجفاف : Semi - drying oils

وهى تجف ببطئ عند تعرضها للجو وتشمل الزيوت التى يتراوح عددها اليودى بين (١٠٠ – ١٣٠) منها زيت بذرة القطن (١٠٤ – ١١٦) وزيت الفول السودانى (٨٧ – ١٠٠) وزيت جنين الأذرة (١١٧ – ١٣٠) .

٣) – زيوت غير قابلة للجفاف : Non - drying oils

وهى الزيوت التى لا تجف بسهولة عند تعرضها فترة طويلة للجو وقد لا يحدث لها جفاف وتشمل الزيوت التى يقل عددها اليودى عن (١٠٠) مثل زيت جوز

الهند (٥ – ٩) وزيت الزيتون (٧٩ – ٩٩).

بعض ثوابت الزيوت والدهون ومدلولها

١ – رقم التصبن Saponification number

وهو رقم خاص لكل زيت أو دهن وله أهمية فى التعرف على نوع الزيت ومعرفة خواصه (طول السلاسل الكربونية المكونة للأحماض الدهنية الداخلة فى تركيب الجلسريدات المكونة للزيت) وهو عدد ملليجرامات البوتاسا الكاوية اللازمة لتصبن جرام واحد زيت أو دهن.فالدهون أو الزيوت التى تحتوى على أحماض دهنية قصيرة السلسلة الكربونية (ذات أوزان جزيئية منخفضة) يكون فيها رقم التصبن عاليا بالنسبة لوجود عدد كبير من مجاميع الكربوكسيل وبالعكس إذا كان رقم التصبن منخفضا دل ذلك على كبر حجم الأحماض الدهنية التى تدخل فى تكوين الجليسريدات وبطبيعة الحال يدل رقم التصبن على نوع الأحماض الدهنية الداخلة فى تركيب الجلسريدات بما فى ذلك الأحماض الدهنية التى توجد فى الحالة الحرة .

٢ – الرقم اليودى Iodine number

يعرف بأنه عدد جرامات اليود التى تستهلك بواسطة ١٠٠ جرام زيت أو دهن حيث أن الهالوجينات تتفاعل بالإضافة مع الروابط الزوجية ويعتبر الرقم اليودى مقياس لدرجة عدم التشبع فى الزيوت والدهون وتقسم الزيوت إلى ثلاثة أقسام حسب الرقم اليودى لها كما سبق ذكره .

المواد الغير متصبنة – الأحماض الدهنية المتطايرة

عند إجراء عملية التصبن Saponification لعينة زيت أو دهن فتقسم المواد الليبيدية إلى مواد قابلة للتصبن ومواد غير قابلة للتصبن وتستخلص الأخيرة بإستخدام الإثير وتقدر نسبتها فى العينة وهى تشمل الإستيرولات والكحولات والهيدروكربونات ذات السلسلة الطويلة ويعبر عنها بنسبة المواد الغير متصبنة

Unsaponifiable matter وبتحميض المواد القابلة للتصبن (الصابون) فإنها تتحول إلى أحماض دهنية حرة تذوب فى الإيثير وتفصل الأحماض الدهنية المنخفضة فى الوزن الجزيئى عن الأخرى ذات الوزن الجزيئى المرتفع بالبخار حيث يحتوى بخار الماء فى هذه الحالة على الأحماض الدهنية المتطايرة (C_4 to C_{12}) يقدر بعد ذلك الأحماض الدهنية القابلة للذوبان والتطاير فى الماء عن الأحماض الغير قابلة للتطاير الغير قابلة للذوبان فى الماء كل على حدة وكل منه له رقم خاص يعبر عنها كما يلى :

أ – رقم ريخارت ميسل Reichert - Meissel number وهو يعبر عن الأحماض الدهنية المتطايرة للزيت أو الدهن وهو عدد ملليجرامات بوأيد (٠,١ ع) اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية المتطايرة فى ٥ جرام زيت أو دهن بعد تصبنها .

ب – رقم بولينسكى Polenske number وهو يعبر عن نسبة الأحماض الدهنية الغير قابلة للذوبان فى الماء والغير متطايرة ويعبر عنه بعدد ملليلترات بوأيد (٠,١ ع) اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية غير القابلة للذوبان فى الماء والغير متطايرة فى خمسة جرام زيت أو دهن بعد تصبنه .

درجة الحموضة Acid value

وهى تعبر عن مقدار الأحماض المنفردة فى الزيت أو الدهن Free fatty acids . ويوضح مقدارها بعدد ملليجرامات بوأيد (KOH) اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية المنفردة فى جرام واحد من الدهن أو الزيت – وزيادة هذا الرقم عن الحدود الطبيعية دلالة على حدوث التزنخ التحليلى أو حدوث تغيرات للزيت أو الدهن أثناء التخزين .

رقم البيروكسيد Peroxide value

إرتفاع رقم البيروكسيد فى عينة الزيت أو الدهن يعطى إشارة أو دلالة واضحة على حدوث التزنخ الأكسيدى وهو مقياس لما يحتويه الزيت من الأكسجين الفعال فى صورة ملليمكافئ من الأكسجين أو ملليجزئ (ملليمول) من البيروكسيد فى كيلوجرام زيت أو دهن. ويجب الإشارة هنا أنه قد تعطى بعض عينات الزيت رقم منخفض للبيروكسيد بالرغم من وصوله إلى مرحلة متقدمة فى الفساد وهذا راجع إلى تحول معظم البيروكسيد إلى الدهيدات وكيتونات وبالتالى إنخفاض رقم البيروكسيد .

تزنخ الزيوت والدهون Rancidity of oils and fats

يحدث التزنخ نتيجة لتخزين الزيوت والدهون لمدة طويلة فى ظروف غير مناسبة من الحرارة والضوء والرطوبة وتعتبر المادة الدهنية فى حالة تزنخ نتيجة إنفراد أحماض دهنية على صورة حرة وإنفراد الدهيدات أو مواد كيتونية وفوق أكسيدات وهذه جميعا مركبات سامة ويوجد ثلاثة أنواع من التزنخ :

أولا: التزنخ التحليلى :

يحدث هذا التزنخ نتيجة لتأثير إنزيم Lipase الذى يحلل الزيوت والدهون إلى أحماض دهنية حرة وجلسرول ولهذا يعتبر الزيت به نسبة عالية من الحموضة ويعتبر غير صالح للإستخدام الأدمى ويكشف عن التزنخ التحليلى بواسطة رقم الحامض.

ثانيا : التزنخ الكيتونى:

يحدث التزنخ الكيتونى نتيجة لتأثير أنواع خاصة من الكائنات الدقيقة فتعمل أولا هذه الكائنات على تحلل الزيوت والدهون بواسطة إنزيم Lipase إلى أحماض دهنية وجلسرول ثم يحدث أكسدة فى الوضع β للأحماض الدهنية إلى مركبات كيتونية وذلك كالأتى :

$$1)\ R - \overset{\beta}{CH_2} - \overset{\alpha}{CH_2} - COOH \xrightarrow{-2H} R - \overset{\beta}{CH} = \overset{\alpha}{CH} - COOH$$

حامض مشبع   حامض دهنى غير مشبع

$$2)\ R - CH = CH - COOH + HOH \rightarrow R - \overset{\beta}{CHOH} - \overset{\alpha}{CH_2} - COOH$$

حامض دهنى هيدروكسيلى

$$3)\ R - CHOH - CH - COOH \xrightarrow{-2H} R - \underset{\underset{O}{||}}{C} - CH_2 - COOH$$

حامض كيتونى

٣ - التزنخ الأوكسيدى Oxidative Rancidity

يحدث هذا النوع من التزنخ تقريبا فـى جميـع أنـواع الأغذيـة المحتويـة علـى زيت أو دهن كما أن حدوث التزنخ فى جزء قليل من العينة ينتشر بسرعة فـى العينـة كلها ويجعلها غير صالحـة للإستخدام نتيجـة لحـدوث التفـاعلات المتسلسلة الذاتيـة Autolytic chain reactions وتوجد عدة نظريـات لتفسـير حـدوث الأكسـدة منهـا النظرية المبسطة فى التفاعلات التالية :

$$CH_3 - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$$

حمض لينوليك $\downarrow O_2$

$$CH_3 - (CH_2)_4 - \underset{|}{CH} - \underset{|}{CH} - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$$
$$O — O$$

$$CH_3 - (CH_2)_4 - \underset{|}{CH} - CH = CH - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$$
$$O — OH$$

Hydroxperoxide + Conjugated double. bond

$$CH_3 - (CH_2)_7 - \underset{|}{CH} - CH - CH - CH - CH - (CH_2)_7 - COOH$$
$$O^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$$

المجاميع الحرة

ويلاحظ أن مجاميع $OH^\bullet$, $R^\bullet$, $ROO^\bullet$ التى تحمل الكترونات فردية Free radical تؤدى إلى حدوث التفاعل التسلسلى حيث تنزع ذرة هيدروجين من جزئ حمض دهنى أخر ليعطى الكيل حر وبذلك تستمر هذه التفاعلات بطريقة ذاتية . وفى الخطوة التالية لحدوث الأكسدة وتحلل مركبات الهيدروبيروكسيد قد تحدث نهاية التفاعل السلسلى Termination – حيث تتكون مركبات لا تحتوى على مجاميع حرة كما يلى

$$R^\bullet + R^\bullet \rightarrow R - R$$

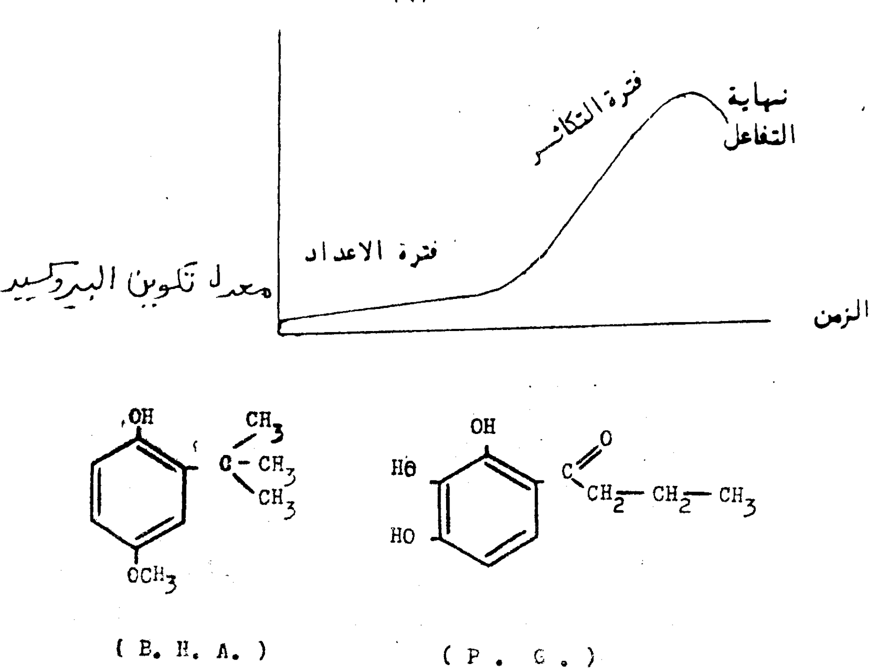
$$R^- + ROO^\bullet \rightarrow ROOR$$

$$ROO^\bullet + ROO^\bullet \rightarrow ROOR + O_2$$

وهذه المركبات المتكونة ذات وزن جزيئى كبير وضارة بالصحة جدا .

فترة الإعداد : Induction period

هى الفترة من الزمن اللازمة قبل بدأ أو حدوث تزنخ الزيت حيث يتكون خلالها كمية قليلة من البيروكسيدات بمعدل بطئ جدا وبعد نهايتها يتكون البيروكسيدات بسرعة كبيرة ويصعب التحكم فيها ولذلك فإن جميع طرق حفظ الزيت تستهدف إطالة فترة الإعداد وذلك بالعمل على تفادى العوامل التى تساعد على التزنخ الأكسيدى مثل الحرارة والضوء خاصة الأشعة الفوق بنفسيجية – إنزيم الليوأكسيديز – إنزيم الليبيز وقد تضاف مواد مانعة للأكسدة Antioxidants بالإضافة إلى المواد الموجودة طبيعيا مثل التوكوفيرول – ومضادات الأكسدة عبارة عن مركبات كيميائية لها القدرة على تحويل الشق الحر Free radical إلى مركب ثابت بحيث تمنعة من التأثير على حامض دهنى سليم ومن أمثلة مضادات الأكسدة مادتى Probyl gallate (P.G) ، Butylated hydroxy anisole (B.H.A) 8 C .



مضادات الأكسدة

ومضادات الأكسدة تعمل على إطالة فترة إعداد الزيت للتزنخ ولكن إلى مدد محددة ويجب إستخدام الزيت خلال هذه الفترة وبالإضافة إلى مضادات الأكسدة السابق ذكرها هناك مواد أخرى تعرف بمساعدات مضادات الأكسدة Synergists لأنها تزيد من فعل مضادات الأكسدة لأنها ترتبط بالمعادن الموجودة وتبطل مفعولها وأهم هذه المواد : حمض الستريك – الأحماض الأمينية – فيتامين (جـ)

ويجب الا نغفل الذكر بأن إضافة هذه المواد لا تأثير لها بمفردها إلا أن وجودها يزيد من كفاءة مضادات الأكسدة بدرجة كبيرة لأنها تعمل على إعادة تنشيطها reactivation .

٢ - الشموع Waxes

تتكون الشموع من أحماض دهنية مرتبطة برابطة أسترية مع كحولات (غير الجليسرول) ذات وزن جزيئى مرتفع . من أهم هذه الكحولات الكوليسترول . الشمع السائد فى بلازما الدم هو كولستيريل بالميتات Cholesteryl palmitate حيث يتكون من إرتباط حمض البالمتيك مع مجموعة الأيدروكسيل فى الكولستيرول.

$CH_3-(CH_2)_{14}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-$ ... CH_3 ... $CH-(CH_2)_3-CH-(CH_3)_2$

cholesteryl palmitate

وتوجد كحولات شائعة بجانب الكولستيرول فى الشموع وهى عبارة عن كحول السيريل (Ceryl alcohol) ك$_{٢٦}$ يد$_{٥٣}$ أيد وكحول الميرسيل (Mirciyl alcohol) ك$_{٣٠}$ يد$_{٦١}$ أيد وهى كحولات أليفاتية .

ثانيا : الليبيدات المركبة Compound lipids

وهى عبارة عن المركبات الليبيدية التى تحتوى على بعض المجاميع الكيميائية بالإضافة إلى الكحول والأحماض الدهنية ومن أهمها الفوسفوليبيدات

والجليكوليبيدات والليبوبروتينات التى تتميز بإحتوائها على حمض الفوسفوريك والمواد الكربوهيدراتية والبروتين وسوف نتناول فى السطور التالية مناقشة الفوسفوليبيدات .

الفوسفوليبيدات .

للدهون الفوسفاتية أهمية حيوية من نواحى متعددة فهى المكونات الأساسية لبروتوبلازم الخلايا ولها أهمية فى التمثيل الغذائى فتتحول الزيوت والدهون إلى دهنيات فوسفاتية قبل تمثيلها للحصول على الطاقة أو قبل تخزينها فى الجسم كما تقوم بعمل مساعد فى تكوين مستحلبات ثابتة .

كما للفوسفوليبيدات دور هام فى الأغراض الغذائية ومجال الصناعات الغذائية خاصة المخبوزات ومنتجاتها حيث تعمل كمستحلبات emulsifying agent للمركبات الكربوهيدراتية والبروتينية مع الزيوت أو السمن المضاف وعملية الإستحلاب هذه مهمة فى الصفات النهائية للمنتجات ومدى تقبل المستهلك للمنتج .

توجد الفوسفوليبيدات فى جميع الخلايا سواء كانت نباتية أو حيوانية حيث توجد فى النخاع والكلى والبيض وفول الصويا وقد تم فصلها إلى ثلاثة مواد مميزة هى الليسثين والسيفالين والأسفنجوميلين وتحتوى كل من الليسثين والسيفالين عل قاعدة أزوتية واحدة هى الكحولية والإيثانول أمين على التوالى بينما الإسفنجوميلين يحتوى على قاعدتين أزوتتين هما الأسفنجوزين والكولين أى أنها فوسفوليبيدات ثنائية الأمين.

الليسثينات Lecithins

يتكون الليسثين من الجلسرول الذى يرتبط بروابط استيرية مع جزيئات الأحماض الدهنية (يكون أحدهما على الأقل حمض دهنى غير مشبع) وحمض الفوسفوريك الذى يرتبط بدوره مع المجموعة الكحولية للقاعدة النيتروجينة (كولين

choline) وقد أثبتت التجارب بإستخدام الإنزيمات المتخصصة أن الحمض الدهنى المشبع يكون فى الوضع ألفا (α) والحمض الدهنى الغير مشبع فى الوضع بيتا للجلسرول .

```
             O
             ||
H2C - O - C - R
 |           O
 |           ||
HC - O - C - R1
 |           O
 |           ||          +
H2C - O - P - O - CH2 - CH2 - N (CH3)3
             |
             O-      Lecithin  ليستين
```

ويوجد اليستين فى معظم الأنسجة الحيوانية ولكنه لا يوجد فى الدهن المخزن فى جسم الحيوانات .

يذوب الليستين فى الكحول ومعظم المذيبات العضوية ما عدا الأسيتون ويتأكسد بسرعة فى الهواء الجوى نتيجة إحتوائه على الأحماض الدهنية الغير مشبعة.

السيفالينات Cephalins

يختلف تركيب السفالينات عن الليستثينات فى نوع القاعدة النيتروجينية التى ترتبط مع حمض الفوسفوريك ويوجد نوعين من السيفالينات فى أحدهما تكون القاعدة النيتروجينية عبارة عن إيثانول أمين ethanolamine وفى الأخرى الحمض الأمينى Serine .

```
CH2 - CH - COOH          CH2 - CH2 - NH2
 |      |                 |
OH    NH2                OH

Serine                   ethanolamine
```

وكما فى حالة الليستثينات فإن السيفالينات تحتوى على واحد أو إثنين من الأحماض الدهنية الغير مشبعة . كما تشترك معها أيضا فى أنها تذوب فى معظم المذيبات العضوية ما عدا الأسيتون ولكنها تذوب بقلة فى الكحول وهى أيضا غير ثابتة فى الهواء الجوى .

$$\begin{array}{l} H_2C - O - \overset{\overset{O}{||}}{C} - R \\ | \\ HC - O - \overset{\overset{O}{||}}{C} - R \\ | \\ H_2C - O - \overset{\overset{O}{||}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{P}} - O - CH_2 - CH_2 - NH_2 \end{array}$$

Phosphatidyl ethanolamine

$$\begin{array}{l} H_2C - O - \overset{\overset{O}{||}}{C} - R \\ | \\ HC - O - \overset{\overset{O}{||}}{C} - R \\ | \\ H_2C - O - \overset{\overset{O}{||}}{\underset{\underset{O^-}{|}}{P}} - O - CH_2 - \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH} - COOH \end{array}$$

Phosphatidyl serine

cephalin

يتكون الأيثانول أمين من الحمض الأمينى سرين بنزع مجموعة الكربوكسيل ويتكون الكولين من الأيثانول أمين بإدخال ثلاث مجاميع ميثيل كما يلى :

$$\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} - \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH} - COOH \xrightarrow[\text{decarboxylation}]{-CO_2} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} - CH_2 - NH_2$$

Serine — ethanolamine

$$\text{ethanolamine} \xrightarrow{+CH_3} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} - CH_2 - NH - CH_3$$

أحادى ميثيل إيثانول أمين

monomethyl ethanolamine

$$\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} - CH_2 - NH - CH_3 \xrightarrow{+CH_3} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} - \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH_2} - N(CH_3)_2$$

ثنائى ميثيل إيثانول أمين

dimethyl ethanolamine

$$\downarrow + CH_3$$

$$CH_2 - CH_2 - N^+ (CH_3)_3$$
$$| $$
$$OH$$

trimethyl ethanolamine (Choline)

ثلاثى ميثيل إيثانول أمين (كولين)

وتوجد فى الكبد مواد تعتبر وسط فى تركيبهـا بيـن السـيفالين واليسـثين حيـث تحتـوى على القواعد النيتروجينية أحادى أو ثنائى ميثيل إيثانول أمين .

الأسفنجوميلينات Sphigomyeline

توجد الأسفنجوميلينات فى المخ والرئة والطحـال وتحتـوى الأسـفنجوميلينات بجانب حمض الفوسفوريك المرتبط بقاعدة الكولين (كمـا فـى الفوسـفوليبيدات أحاديـة الأمين) على قاعدة نيتروجينية ثنائية الهيدروكسيل تسمى سـفنجوزين Sphingosine مرتبطة من خلال مجموعة الكحول الأولى بحمض الفوسفوريك

$$CH_3 - (CH_2)_{12} - CH = CH - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH} - CH_2OH$$

كما يحتوى على حمض دهني يرتبط بمجموعة الأمين لقاعدة السفنجوزين

$$CH_3 - (CH_2)_{12} - CH = CH - \underset{\underset{OH}{|}}{CH} - \underset{\underset{\underset{\underset{\underset{R}{|}}{CO}}{|}}{NH}}{CH} - CH_2 - O - \underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{O}{\overset{//}{P}}} - O - CH_2 - CH_2 - N^+ (CH_3)_3$$

Sphingomyelin

مشتقات باقى الأحماض الدهنية والأسفنجوزين تسـمى سيراميد ceramide وتوجـد فـى حالـة حـرة فـى الطحـال والرئـة وكـرات الـدم الحمـراء وتحتـوى بعـض السفنجوميلينات على القاعدة المشبعة داى هيدروسفنجوزين dihydrosphingosine

$$CH_3 - (CH_2)_{12} - CH_2 - CH_2 - \underset{OH}{CH} - \underset{NH_2}{CH} - CH_2OH$$

dihydrosphingosine

وتختلف السفنجوميلينات فى نوع الحمض الدهنى المرتبط بقاعدة السفنجوزين . فى النخاع يكون الحمض الدهنى إستياريك أو لجنوسيريك وفى الطحال والرئة يكون الحمض الدهنى بالمتيك أو لجنوسيريك أيضا .

تذوب الأسفنجوميلينات بقلة فى الإيثير ولا تذوب فى الأسيتون ولكنها تذوب فى كل من الكحول الساخن والبنزين والكلوروفورم ولا تتأكسد فى الهواء الجوى ويرجع ذلك إلى أن الأحماض الدهنية الداخلة فى تركيبها تكون مشبعة أو أحادية التشبع حيث لا تحتوى على أحماض دهنية عديدة عديمة التشبع . وفى جسم الحيوانات تتحلل الفوسفوليبيدات بالإنزيمات الخاصة والمحللة للدهون (Lipases) بجانب ذلك توجد مجموعة من الأنزيمات المتخصصةفى تحليل الفوسفوليبيدات تسمى A, B, C, D كل منها متخصص فى تحليل رابطة معينة من الفوسفوليبيد.

الليبيدات المشتقة Derived lipids

يشمل هذا النوع من الليبيدات المركبات التى توجد فى الجزء الغير متصبن من الدهنيات عند إجراء عملية التصبن لعينة من الزيت أو الدهن والمركبات التى يمكن أن توجد ضمن هذه المجموعة هى : الإستيرولات Sterols والفيتامينات الذائبة فى الدهن (Vitamins A, D, E, K) والهرمونات Hormones وأملاح المرارة Bile salts وكذلك الهيدروجينات المكربنة ذات الوزن الجزيئى العالى (مثل الكاوتينات) .

الأستيرولات Sterols

الأستيرولات ما هى إلا إستيرويد Steroid كحولى وتحتوى جميعها على نواه سيكلوبنتانوفيناثرين Cyclopentanophenathrene حيث تتكون من حلقة خماسية متصله بثلاث حلقات سداسية . ومن أهم الإستيرولات مركب الكولستيرول Cholesterol وهو كحول غير مشبع وممكن تخليقه فى جسم الحيوانات من مواد ذات وزن جزيئى منخفض مثل مركب أسيتيل كوإنزيم A ويوجد الكوليسترول فى الأنسجة الحيوانية وتركيبه كما يلى :

Cholesterol

Perhydrocyclopentanophenanthrene

والكولستيرول يعتبر المركب الضار المفيد للإنسان حيث أن زيادته عن الكمية التى يحتاج إليها الإنسان يؤدى إلى ترسيبه فى الشرايين فيؤدى إلى تصلبها وحدوث مشاكل للأوعية الدموية وغالبا ما يرتبط الكوليسترول بالأحماض الدهنية وقد وجد أن له دور هام فى تنظيم وإنتقال الأحماض الدهنية فى الأنسجة ويزيد من قابلية المواد الدهنية لأمتصاص الماء أى يعمل كعامل إستحلاب فى هذه الحالة . كما وجد أيضا أن الدهون أيضا تساعد على إمتصاصه داخل الخلية .

وفـى أجسـام الحيوانـات ممكـن يتحـول الكولسـتيرول إلـى المركـب ٧ - ديهيبوكوليسـتيرول dehydrocholesterol - 7 والـذى يتحـول فـى الخليـة عنـد تعرضه للأشعة فوق البنفسيجية إلى فيتامين D (D_3) كما فى المعادلات التالية :

Cholesterol

↓ U.V

7 - dehydrocholesterol

↓ U.V

Vitamine D_3

ومن الإستيرولات النباتية الأرجوستيرول Ergsterol وينتج أيضا هذا الإستيرول بواسطة البكتيريا والفطريات على نطاق تجارى حيث أن له أهمية إقتصادية حيث أنه يعتبر كبادئ Precursor لفيتامين D_2 . وقد وجد أن مركب الأرجستيرول يتحول بتأثير الأشعة الفوق بنفسيجية إلى فيتامين D_2 والذى يعرف بإسم كالسيفرول Calciferol كما هو موضح بالمعادلات التالية :

Ergosterol

Ultraviolet

Lumisterol

Precalciferol

Ultraviolet

Ultraviolet

Tachysterol

Heat

Calciferol

The conversion of ergosterol to vitamin D_2

تحول الأرجوستيرول إلى فيتامين D تحت تأثير الأشعة الفوق بنفسيجية U.V

ومـن الجديـر بـالذكر أن هنـاك اسـيرولات أخـرى وهـى سيتوسـتيرول Sitosterol وستجماسـتيرول Stigmasterol توجـد فـى النباتـات وهـذه المركبـات لهـا أهميــة فسيولوجية حيث أن الأخير ممكن أن يتحول إلـى مركـب البروجسـترون وهـو إحـدى هرمونات الجنس . ويوجد أيضا هرمونات استيرويدية Steriod hormones التى تنتج من الأستيرويدات مع حدوث تغيرات بسيطة فى تركيب الأستيرويد نفسه كما هو فـى حالـة هرمـون التستوسـتيرون Testosterone (إحـدى الهرمونـات الجنســية الذكرية) والبروجسترون Progestrone (إحدى الهرمونـات الجنسـية الأنثويـة) وتعتبر هذه الإستيرويدات إحدى الدهون المشتقة والتى لها دور فسيولوجى وبيولوجـى هام .

Testosterone
(a male sex hormone)

Progesterone
(a female sex hormone)

الباب الرابع

الإنزيمات Enzyems

تعرف الإنزيمات بأنها عامل مساعد حيوى Biocatalyst ذات طبيعة بروتينية Protein in nature حيث يدخل فى تركيبها عدد كبير من الأحماض الأمينية ويتراوح وزنها الجزيئى من ١٠,٠٠٠ إلى عدة ملايين وتفرزها خلايا الكائن الحى لتقوم بتنشيط وإسراع التفاعلات الكيماوية الحيوية المختلفة وينحصر دور الإنزيمات فى التالى :

١ – تؤثر على سرعة التفاعل فقط دون أن تغير فى طبيعة النواتج أو كميتها .

٢ – لا تؤثر على نقطة الإتزان فى التفاعل العكسى بل تسرع فى الوصول إليها.

٣ – يكفى لعمل كل منها كمية قليلة لإتهاء التفاعل حيث أنها لا تستهلك أثناء فعلها الفسيولوجى .

٤ – الإنزيمات هى المسئولة عن جميع العمليات الحيوية داخل أى خلية فى النبات والحيوان والإنسان وغيابها يؤدى إلى حدوث حالة مرضية أو خلل فسيولوجى معين .

أهم الفروق بين الإنزيم والعامل المساعد الكيماوى :

الخاصية	العامل الكيماوى Chemical catalyst	الإنزيم Enzyme
السرعة Velocity of reaction	أقل سرعة إذا ما قورن بالتفاعل الإنزيمى	من ناحية السرعة نجد أن التفاعلات الإنزيمية سريعة جدا جدا .
التخصصية Specificity	يمكن للعامل المساعد الكيماوى أن يقوم بعدد من التفاعلات أى أنه ليس متخصص مثل مثل الأحماض ممكن أن تحلل البروتين - النشا ويتم التحليل عشوائيا	من حيث التخصص نجد أن كل إنزيم متخصص لمادة معينة ذات طبيعة معينة وتقوم بتفاعل معين فكل من النشا والبروتين لها إنزيمات متخصصة.
ظروف التفاعل Conditions	يمكن أن يقوم بالتفاعلى فى أى ظروف من درجة الحرارة والضغط أى لا يحتاج إلى ظروف متخصصة	يحتاج التفاعل الإنزيمى إلى ظروف معينة من درجة الحرارة ، pH والظروف الأخرى مثل التركيز - المثبطات - المنشطات ....إلخ
عكسية التفاعل Reversibility	العامل المساعد الكيماوى لا يمكنه عكس التفاعل	أغلب الإنزيمات تقوم بعكس التفاعل الذى تقوم

	الذى يقوم بـه فالحـامض الـذى يحلـل النشـاإلى جلوكـوز لا يمنـه تحويـل الجلوكـوز إلـى النشـا مـرة أخرى .	به فقد وجد أن ٩٥ ٪ مـن الإنزيمات تعكس التفاعل وذلك حسب حاجة الجسم فمثلا : $[-CH_2OH] \rightleftarrows [-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H]$
الطبيعة Nature	مركـب غـير عضـوى (حـامض - قلـوى - معدن)	مركـب عضـوى ذات طبيعة بروتينية .
التركيز Concentration	يقوم الحامض بهذا التفاعل عند تركيز ١ ع - ومـدة أطول وحرارة أعلى نسبيا	التفـاعل التـالى Sucrose → G. + F يقوم به الإنزيم بتركيز صغـير جـدا وفـى مـدة قصـيرة وحـرارة أقـل (٣٧م°)
المسار Pathway	يقـوم العـامل المسـاعد الكيمـاوى لكـل هـذه التفاعلات حيـث أنـه غير متخصـص ويعطـى كـل التفاعلات عشوائيا .	لكل إنزيم مسار خاص بـه فلو فرض أن $A \xrightarrow{E_1} B$ ، $A \xrightarrow{E_2} C$ ، $A \xrightarrow{E_3} D$ نجـد أن A تتحـول إلىالنواتج B, C, D فـإن

		لكل إنزيم معين مسار واحد مع أنها مادة واحدة
الكفاءة Effeciency of reaction	التفاعل متزن ولا يعطى ١٠٠ ٪ ناتج تفاعل – بل يتبقى فى نهاية التفاعل جزء من مادة التفاعل لم يتحول إلى الناتج مثال $\text{Starch} \xrightarrow{H^+} \text{glucose} + \text{starch}$	تصل كفاءة الإنزيم إلى ١٠٠ ٪ بحيث لا يتبقى فى نهاية التفاعل الأنزيمى أى مادة متفاعلة . $\text{Starch} \xrightarrow{E} \text{Glucose}\ 100\ \%$
تأثير الحرارة Temperature effect	لا يتأثر بالحرارة لأنه غير عضوى inorganic	تتأثر بالحرارة لأنه عبارة عن بروتين ويحدث له تغير فى طبيعته ولا يقوم بعمله أى يفقد وظيفته الحيوية كأنزيم .

تركيب الإنزيمات :

تقسم الإنزيمات من حيث التركيب إلى نوعين هما

١ – ***إنزيمات بسيطة :*** وتتكون من بروتين فقط ومركز نشاطها هو السلسلة الجانبية للأحماض الأمينية (R - group) وغالبا ما تتكون من سلسلة واحدة نقية من البروتين ومن أمثلة هذه الإنزيمات : **البيبسين** – **التربسين** – **الليبيز** .

إنزيمات مركبة : ويطلق عليها Proteide وهى تتكون من جزيئين هما :

أ – الـ Apoenzyme وهو الجزء البوتينى البسيط من الإنزيم

ب – المجموعة المرتبطة addition group وهى مجموعة إضافية مرتبطة بالجزء البروتينى .

والجدول التالى يبين التقسيم التسلسلى حسب إكتشاف الأنزيمات

نوع الإنزيم	الجزء الرئيسى (البروتين الإنزيمى)	المجموعة المرتبطة Addition group
١ – **Proteide**	Protein	Prosthetic group
٢ – **Complex**	Carrier	Active group
٣ – **Holoenzyme**	apoenzyme	Co - enzyme

والثلاثة تسميات السابقة تدل على أشياء مختلفة عن بعضها والفرق بينهم كما يلى :

١ – **الإنزيم من نوع Proteide** : يتركب من جزيئين هما Protein + Prosthetic group سواء كان الإنزيم نشيط أو غير نشيط وإذا إنفصلا عن بعضهما يصبح الإنزيم غير نشيط ويحدث شبه تجلط denaturation

٢ – الـ **Complex** : يتركب من الجزيئين الحامل Carrier + المجموعة النشطة وهما مرتبطان مع بعضهما سواء فى حالة تأثير الإنزيم أو عدم تأثيره وإذا إنفصلا عن بعضهما لا يحدث تجلط للإنزيم أى أنه فى حالة عدم نشاط الإنزيمات يمكن أن ينفصلا عن بعضهما – أى أنه :-

– فى حالة الفعل الفسيولوجى لابد أن يكونا مرتبطين مع بعضهما .

- وفى حالة عدم النشاط الفسيولوجى للإنزيم يمكن أن يكونـا مرتبطين أو غير مرتبطين وذلك بعكس النوع الأول .

٣ - الـ **Holo - enzyme** : نجد أن الـ apoenzyme والـ Co - enzyme منفصلين تماما فى حالة عدم الفعل الفسيولوجى أو النشاط الفسيولوجى والسبب فى ذلك أن الـ – Co - enzyme يستعمل فى أكثر من إنزيم ولا يوجد فى حالة مرتبطة إلا فى حالة الفعل الفسيولوجى .

ويلاحظ فى النوع (٢) الـ complex أن الإنزيم لا يعمل فى غياب الـ Active group وفى النوع (٣) الـ **Holoenzyme** فإن الإنزيم لا يعمل فى غياب الـ Co - E فإذا أخذ البروتين فى صورة Carrier أو Apoenzyme فقط فإنه لا يعمل ويكون سريع التجلط بحرارة بسيطة أو تغير بسيط فى الـ pH – أما فى حالة الإنزيم الكامل وفى الصورة الكاملة للإنزيم نجد أنه يقاوم التجلط بالمؤثرات الخارجية .

تعريف الـ Co - enzyme

فى حالات كثيرة وليس من الضرورى فى كل الحالات يحتاج التفاعل الإنزيمى بجانب المادة التى يعمل عليها الإنزيم (السبسترات) والإنزيم إلى مادة أخرى لازمة لإتمام التفاعل ونعرف هذه عادة بإسم المعاون الأنزيمى Coenzyme وهذه المعاونات تدخل ضمن ميكانيكية تفاعل التنشيط كما أنها توجد غيرة عند نهاية التفاعل الإنزيمى الأمر الذى يميزها عن السبسترات . ويجب ملاحظة أنه فى بعض الحالات فإن مادة ما ممكن أن تعمل كمعاون إنزيمى لنظام يتكون من إنزيمين وفى الوقت نفسه تعمل كسبسترات حقيقى لكل من الإنزيمين ومن أمثلة ذلك Co I , Co II حيث يعملان كمعاون إنزيمى فى أنظمة نزع الهيدروجين المرتبط Linked dehydrogenase system وكسبسترات حقيقى لكل من الإنزيمين .

والـ Coenzymes كلها عبارة عن Vitamins فيتامينات أو يدخل فى تركيبها الفيتامينات – لذلك نجد أنه توجد علاقة تربط الفيتامينات خاصة الذائبة فى الماء مثل فيتامينات B والتمثيل الغذائى

تسمية الإنزيمات Nomenclature

أول اكتشاف للإنزيم كان فى الخميرة وتسمى الخميرة باللغة اللاتينية Zyme وبإضافة المقطع - En أى "فى" إلى الإسم سصبح إسمها Enzyme (أى داخل الخميرة) والإنزيمات بالعربية معناها خمائر enzyme = inyeast وتسمى الإنزيمات بعدة طرق :

١) التسمية التجارية : Uninformation name

وهذه التسمية لا تخضع لنظام معين وهى تسمية غير علمية ولا تدل على فعل الإنزيم ولا على المواد التى يعمل عليها الإنزيم ومن أمثلتها إنزيمات Ptyline الإنفرتيز Invertase – ببسين .

٢) الإسم الدارج : Substarte - Trival name

وهذا الإسم يشتق من إسم المادة التى يعمل عليها الإنزيم وهى السبسترات مضافا إليها المقطع (ase-) ومن أمثلتها : Urease (يعمل على اليوريا) ، Sucrase (يعمل على السكروز) – Maltase (يعمل على المالتوز) , Lactase (يعمل على اللاكتوز) .

٣) التسمية العلمية : Systematic names

تدل على أسماء المواد التى تدخل فى التفاعل ونوع التفاعل والمقطع (ase-) فمثلا (GPT) Glutamic - Pyruvic transaminase يقوم بنقل

مجموعة الأمين بين حامض الجلوتاميك والبروفيك ، وكذلك إنزيم (GOT) Glutamic - Oxaloacetic transaminase يقوم بنقل مجموعة الأمين بين حامض الأوكسالوخليك والجلوتاميك .

٤) التسمية الحديثة : Numbering (Code) name

ويطلق عليها أيضا Enzymatic code حيث يعطى لكل إنزيم رقم كودى (E.C.) ويدل هذا الرقم على نوع التفاعل ويعطى رقم ثانى ليدل على تحت القسم والرقم الثالث يدل على تحت تحت القسم والرقم الرابع يدل على إسم الإنزيم المعين فمثلا E.C. 2. 7.1.1 يدل على أن الإنزيم يتبع القسم الثانى (Trans ferase) وهى الإنزيمات الناقلة وتحت قسم ناقل للفوسفات والرقم الثالث يدل على تحت تحت القسم حيث يستعمل الكحول كمستقبل للفوسفات والرقم الرابع يعطى للإنزيم وهو Hexokinase- الذى يقوم بنقل مجموعة الفوسفات من الـ ATP (ادينوزين ثلاثى فوسفات) إلى مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكربون رقم (٦) للجلوكوز.

هناك إصطلاحات تستعمل بكثرة أثناء دراسة الأنزيمات ذكر إسم بعضها وسنتناول فى السطور التالية أيضا ذكر البعض منها :

Catalytic site : لكى يحدث فصل إنزيم ، نجد أن الإنزيم يوجد عليه مناطق معينة وهو الجزء المسئول عن التفاعل والتى تقوم بالفعل الإنزيمى وهى تكون قريبة من مناطق إرتباط الإنزيم بالسبسترات أى تكون قريبة من الـ Binding site وأحيانا تكون بعيدة عن مناطق الإرتكاز (Binding site) وفى هذه الحالة يلف الإنزيم حول نفسه حتى تقرب الـ Catalytic site مع الـ Binding site ثم يقوم بالتفاعل .

ومنـاطق الإرتكـاز Binding site مـع الـ Catalytic site يكونـا معـا مركز نشاط الإنزيم Active site of enzyme .

:Pro - Enzyme

ترتبط الأحماض الأمينية مع بعضها فى السلسلة الببتيدية بواسطة الروابط الببتيدية وترتبط هذه السلاسل مع بعضها مكونة جسم الإنزيم البروتينى ويعتبر هذا البناء الأول والثانى للبروتين وهذا البناء لا يظهر المجاميع الفعالة للإنزيم وبهذا يكون الإنزيم بهذا الوضع غير فعال لعدم ظهور الـ Active center ويسمى فى هذه الحالة بالـ Proenzyme = Proenzyme Enzyme - active center وعليه فإن الـ Proenzyme هو الجزء البروتينى الذى سيتكون عليه مراكز النشاط الإنزيمى .

: Zemogen

وهو عبارة عن إنزيم كامل وعليه الـ active site ولكن مناطق الإرتباط Binding site غير كامله أى أنه إنزيم كامل ولكن غير نشط ومن أمثلة ذلك الإنزيمات التى تحلل البروتين فإنها تخلق فى صورة Zymogen (غير نشط) حتى لا تحلل بعضها البعض ثم بعد ذلك يتم تنشيطها وتتحول إلى الصورة النشطة عند الحاجة إليها ويكون هذا التنشيط إما عن طريق تحلل بعض الروابط كما فى الـ Binding site – أو تكوين بعض الروابط أو إحداث توزيع فراغى معين تتكون بعدها مناطق الإرتكاز كاملة ونشطة وهذا التنشيط يحتاج إلى منشطات معينة وغالبا ما يكون الإنزيم نفسه هو المنشط أى أن الإنزيم نفسه منشط الـ Zymogen ليصبح الإنزيم فى الصورة الفعالة .

$$\text{Trypsinogen} \xrightarrow{\text{Trypsin}} \text{Trypsin}$$

: isozymes

هى عبارة عن المكونات التركيبية للإنزيم ككل وتعريفها على أنها إنزيم مشابه للإنزيم الأصلى تعريف خاطئ بل هى كل مكونات الإنزيم الأساسية للإنزيم الكلى والتى تقوم كلها بنفس التفاعل فمثلا إنزيم لاكتك ديهيدروجينيز Lactic dehydrogenase وجد أن تركيب يتكون من تحت وحدات (subunits) فى البناء الثالث هى H , M ونشاط M أكثر من نشاط التحت وحدة H والوزن الجزيئى لكل منها يساوى ٢٥,٠٠٠ والبناء الرابع لهذا الإنزيم مكون من ٤ وحدات من الـ H , M وعليه يكون هناك خمس إحتمالات لتركيب هذا الإنزيم :

1- HHHH　　2 - HHHM　　3- HHMM
4 - HMMM　　5 - MMMM

فإن كل واحد من الصور السابقة يعتبر Isozyme إذن الـ isozyme هى مجموعة تحت الإنزيم المكونة للإنزيم الأصلى ولا يعتبر إنزيم مشابهه مثلا وجد أن الخمس إحتمالات السابقة توجد فى الهيدروجينيز الخاص بعضلة القلب بينما توجد أربعة إحتمالات فى الهيدروجينيز الخاص بالكبد (١ ، ٣ ، ٤ ، ٥) ويوجد ثلاثة إحتمالات فى الهيدروجينيز الخاص بالمخ (١ ، ٣ ،٥)

مثال آخر :يوجد فى إنزيم الكتاليز : وجد أن البناء الثالث له نشاط ويتكون من وحدة واحدة من (A) والبناء الرابع مكزن من 4A فقط بالتالى فإن هذا الإنزيم ليس له isozymes لأن التحت وحدات التى يتكون منها الإنزيم متشابهه.

تخصص الإنزيمات : Specificity of Enzymes

من أهم خصائص الإنزيمات فى التفاعلات الإنزيمية هو تخصصها لسبسترات معينة ويرجع ذلك إلى الخصائص التركيبية للإنزيم حيث أن لكل إنزيم

تركيب خاص به يميزه عن الأخر وعموما يرجع الإختلافات بين الإنزيمات وبعضها إلى مايأتى :

١ – نوع ونسب الأحماض الأمينية الداخلة فى تكوين الإنزيم .

٢ –كيفية تتابع الأحماض الأمينية داخل السلسلة الببتيدية .

٣ – البناء الثانى والثالث والرابع لجزئ البروتين (الإنزيم) حيث تلتف السلسلة أو السلاسل الببتيدية حول بعضها بنظام خاص ودقيق بواسطة العديد من الروابط الثانوية (راجع تركيب البروتينات) ولكل إنزيم نظامه الخاص الذى يميزه عن الإنزيمات الأخرى . ويلاحظ أن أى تغير فى هذا النظام نتيجة كسر بعض الروابط الثانوية مثلا يؤدى إلى فقد الإنزيم لنشاطه وذلك نتيجة حدوث تغير فى التركيب الطبيعى للبروتين Denaturation.

٤ – يوجد على جزئ البروتين (الإنزيم) مواضع معينة Specific location تسمى بمراكز النشاط Active centers عن طريقها يتم إرتباط جزيئات المواد المتفاعلة مع الإنزيم كأول مرحلة من مراحل التفاعل الإنزيمى .

وتختلف الإنزيمات عن بعضها فى طبيعة المراكز النشطة الخاصة بكل إنزيم حيث أن مركزالنشاط للإنزيم هو المكان المحور بطريقة خاصة ودقيقة لتلائم سبسترات معينة . وعموما قد تتكون مراكز النشاط هذه من مجموعة OH – (الأحماض الأمينية الهيدروكسيلية) مجموعة الأميدازول (حمض الهستدين) – مجموعة السلفوهيدريل SH - رابطة ثنائى الكبريتيد - S - S - (الأحماض الأمينية الكربوكسيلية) – مجموعة الكربوكسيل COOH , COO^- (الأحماض الأمينية الكربوكسيلية) – مجموعة الأمين NH_2 - NH_3^+ - ومجموعة الجوانيدو

$$\underset{\overset{\backslash}{^{+}NH_2}}{\overset{\overset{NH_2}{/}}{C}} \quad , \quad \underset{\overset{\backslash\backslash}{NH}}{\overset{\overset{NH_2}{/}}{C}}$$

(الأحماض الأمينية القاعدية) . ويرتبط الإنزيم بالمـادة المتفاعلة فى ثلاث مواقع على الأقل .

ويمكن تقسيم الإنزيمات حسب نوع تخصصها إلى الأقسام التالية :

١ - تخصص مطلق Absolute specificity

وهى إنزيمات شـديدة التخصـص حيث يؤثـر الإنزيـم علـى مـادة واحـدة ولا يؤثر على غيرها مثل إنزيم اليورياز الذى يحلل اليوريا إلى CO_2 , NH_3

$$\underset{\overset{\backslash}{NH_2}}{\overset{\overset{NH_2}{/}}{C}} = O \xrightarrow{\text{Urease}} CO_2 + 2\,NH_3$$

وإنزيـم فركتوكينـيز Fructokinase الـذى ينقـل مجموعـة الفوسـفات إلـى سكر الفركتوز .

$$\text{Fructose} \xrightarrow[\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}]{\text{Fructokinase}} \text{Fructose - 6 phosphate}$$

٢ - تخصص نسبى Relative specificity

وهى إنزيمات تؤثر على مجموعة مـن المركبـات ذات أصـل كيمـاوى واحـد فمثـلا إنزيـم الهكسـوكينيز Hexokinase ينقـل مجموعـة الفوسـفات إلـى السكرات السداسية كما يلى :

$$\text{Hexsoe} + \text{ATP} \longrightarrow \text{Hexose - 6}\textcircled{P} + \text{ADP}$$

لذلك متخصص هذا الإنزيم نسبيا أى أقل تخصصا من الإنزيم السابق فركتوكينيز وقد يؤثر هذا الإنزيم عاى وجود مجموعة خاصة على جانبى الرابطة وفى حالة عدم وجودها لا يؤثر على هذه الرابطة مثل إنزيم aminopeptidase يؤثر على الرابطة الببتيدية من الطرف الأمينى بينما إنزيم Carboxypeptidase يؤثر على الرابطة الببتيدية من الطرف الكربوكسيلى ولكن إنزيم التربسين Trypsin يهاجم الرابطة الببتيدية الداخلية المشترك فى تكوينها مجموعة الكربوكسيل الخاصة بالأحماض الأمينية القاعدية مثل اليسين والأرجنين .

٣ - تخصص رابطة : Linkage specificity

وهذه إنزيمات ضعيفة التخصص ويؤثر على نوع معين من الرابطة بغض النظر عن نوع الوحدات البنائية لتلك الرابطة ومن إنزيمات هذه المجموعة إنزيم الليبيز Lipase الذى يؤثر على روابط الإستر فى الزيوت والدهون مهما إختلف نوع الأحماض الدهنية المتحدة مع الجلسرول .

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - \overset{O}{\overset{||}{C}} - R \\ | \\ CH - O - \overset{O}{\overset{||}{C}} - R' \\ | \\ CH_2 - O - \overset{O}{\overset{||}{C}} - R'' \end{array} + 3\,H_2O \xrightarrow{Lipase} \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} R\,COOH \\ R'\,COOH \\ R''\,COOH \end{array}$$

جلسريد ثلاثى   جلسرول   أحماض دهنية

٤ - إنزيمات متخصصة بالنسبة لنوع معين من المشابهات Stereospecificity

ومنها إنزيمات تعمل وتؤثر على إحدى صور المركب (D,L) أى إحدى المشابهين الضوئيين Optical isomers بينما لا تؤثر على الصور الأخرى مثل :

$$\underset{\text{D - amino acid}}{\text{H}-\overset{\overset{\text{COOH}}{|}}{\underset{\underset{\text{R}}{|}}{\text{C}}}-\text{NH}_2} + \text{O}_2 \xrightarrow[\text{Oxidase}]{\text{D - amino acid}} \underset{\alpha\text{ - Keto acid}}{\overset{\overset{\text{COOH}}{|}}{\underset{\underset{\text{R}}{|}}{\text{C}}}=\text{O}} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$$

أما الصورة - L فيؤثر عليها إنزيم أخر

$$\underset{\text{L - amino acid}}{\text{H}_2\text{N}-\overset{\overset{\text{COOH}}{|}}{\underset{\underset{\text{R}}{|}}{\text{C}}}-\text{H}} + \text{O}_2 \xrightarrow[\text{Oxidase}]{\text{L - amino acid}} \underset{\alpha\text{ - Keto acid}}{\overset{\overset{\text{COOH}}{|}}{\underset{\underset{\text{R}}{|}}{\text{C}}}=\text{O}} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$$

وكذلك أيضا إنزيم دى هيدروجينيز لاكتات الذى يعمل على الصورة (+) L حمض لاكتيك ولا يؤثر على الصورة (D) ويعرف ذلك النوع من التخصص بالتخصص الضوئى Optical Specificity

$$\text{H}-\overset{\overset{\text{COOH}}{|}}{\underset{\underset{\text{CH}_3}{|}}{\text{C}}}-\text{H} \xrightarrow[\text{(فى العضلات)}]{\text{دى هيدروجينيز لاكتات}} \overset{\overset{\text{COOH}}{|}}{\underset{\underset{\text{CH}_3}{|}}{\text{C}}}=\text{O}$$

حمض لاكتيك — حمض بيروفيك

ويتبع هذه المجموعة أيضا الإنزيمات التى لها القدرة على إنتاج إحدى المشابهات الهندسية (Cis , Trans) ولا تعمل على المشابه الأخر . مثال ذلك إنزيم سكسنيك ديهيدروجينيز الذى يؤكسد حمض السكسنيك إلى حمض الفورميك (Trans) ولا يتكون حمض الماليك (Cis) وعرف هذا النوع بالتخصص الهندسى Geometrical specificity .

H - C - COOH ‖ (not formed) H - C - COOH malic acid (Cis)	COOH | CH_2 | CH_2 | COOH	Succinic ⇄ dehydrogenase	HC - COOH ‖ HOOC -C - H Fumaric acid (Trans)

طبيعة أو ميكانيكة عمل الإنزيم Mechanism of enzyme action

تعددت الأراء فى تفسير ميكانيكة تأثير الإنزيم على المادة المتفاعلة ومن أهمها رأى Baylise القائل بأن هذا التفاعل عبارة عن عملية إدمصاص Adsorption للمادة المتفاعلة على سطح الإنزيم حيث يأخذ التفاعل مجراه وبعد ذلك ينفرد الإنزيم مع مكونات المادة المتفاعلة . إلا أن المدرسة الحديثة تؤيد رأى Michaelis فى أن التفاعل الإنزيمى يتم بالإتحاد بين الإنزيم والمادة المتفاعلةلتكوين مركب وسطى معقد غير ثابت سرعان ما يتفكك إلى نواتج التفاعل وينفرد الإنزيم ليعيد الدورة من جديد .

ولزيادة التفسير نقول أن إستنادا إلى أن الإنزيمات عبارة عن مواد بروتينية فمن المحتمل أن يكون سطح الجزئ الإنزيمى مهيئا بمراكز نشاط خاصة Activated centers تجبر جزئ المادة المتفاعلة Substrate على أن يتحد معها إتحادا مؤقتا مكونا المركب الوسطى المسمى Activated complex (ES) .

ويتسبب عن هذا الإتحاد حدوث حالة إنضغاط Strain فـى الرابطـة الموجـودة بيـن مكونات المادة المتفاعلة ، سرعان ما تجعلها تنفجر إلى مكوناتها الأصلية مع إنطـلاق جزئ الإنزيم إلى حالته الأولى مرة أخرى .

وإذا أشرنا إلى الإنزيم بالرمز (E) والمـادة المتفاعلـة بـالرمز (S) ونواتـج التفاعل بالرموز P_1 , P_2 فإن تتابع العمليات المشـار إليهـا ممكـن أن توضـح علـى النحو التالى

$$E + S \rightleftarrows ES \rightleftarrows ES^{`} \rightleftarrows EP \rightleftarrows E + P_1 + P_2$$

ففـى الخطـوة الأولـى يتـم إرتبـاط الإنزيـم (E) مـع المـادة المتفاعلــة (S) وتكوين مركب وسطى (ES) غير ثابت -

وفى الخطوة الثانية يحدث التفاعل الإنزيمى أثناء إرتباط المادة المتفاعلة على الإنزيم ويتكون مركب معقد من الإنزيم والنواتج .

وفـى الخطـوة الثالثـة ينفصـل الإنزيـم عـن النواتـج ولا يسـتهلك الإنزيـم فـى التفاعل لأنه ينفرد من التفاعل كما هو .

والمثل التالى يوضح كيفية عمل الإنزيم :

```
          O              CH3   CH3                 O   CH3 CH3 CH3
          ||               \ +/ Choline            ||     \ + /
CH3 - C - OCH2 - CH2 - N ---------> CH3 - C - OH + N
                       |    estrase                     |
                      CH3   H.OH        acetic acid    CH2
                                                        |
                                                       CH2
                                                        |
                                                       OH
                                                     Choline
```

إنزيم الكولين إستريز Choline estrase عبارة عن بروتين بسيط - تتركز فى مركزه الفعال أربعة أحماض أمينية حيث تمثل نهايات هذه الأحماض (R - groep) وهى السيرين - الجلوتاميك - التيروزين والهستيدين مركز النشاط لهذا الإنزيم active site

١ - نجد أن حامض الجلوتاميك يوجد بصورة متأينة وبالتالى يكون عليه شحنه سالبة ويتم إرتباط هذه الشحنة السالبة مع الشحنة الموجبة الموجودة على الـ acetyl choline ($-N^{+}\langle$) وهى التى تمثل السبسترات فى هذا التفاعل ويعتبر هذا تنشيط للسبسترات ويتكون معقد الـ ES .

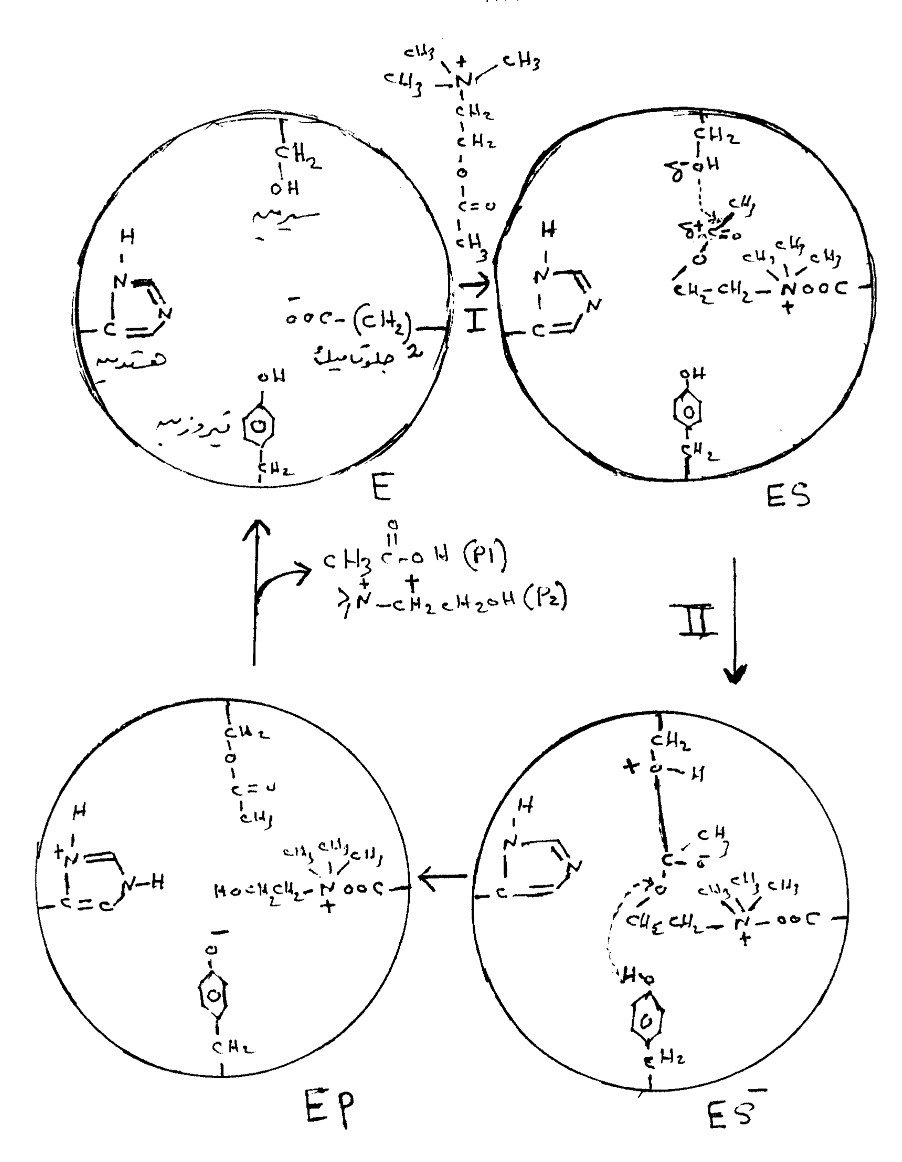
٢ - يحدث تجاذب بين الأكسوجين (O) على السيرين وبين كربون مجموعة الكربونيل ($-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$) للخلات فى السبسترات وفى نفس الوقت يحدث إنتقال للهيدروجين من مجموعة الهيدروكسيل (OH-) إلى ذرة النتروجين الموجودة على حلقة الهستيدين وتتحول الحلقة إلى الشكل الكيتونى Quinon N^{+} ويصبح على النتروجين شحنة موجبة ويتكون المعقد EP

٣ - تنتقل ذرة الهيدروجين من مجموعة الهيدروكسيل للحمض الأمينى تيروزين إلى ذرة الأكسوجين فى إستر الخلات فتنتقل مجموعة الخلات المرتبطة مع السيرين وتتحول إلى حمض خليك وتنفرد نواتج التفاعل (حمض خليك + كولين) .

ويصبح الإنزيم كما كان أى يرجع كما هو دون تغير وذلك عن طريق إنتقال هيدروجين من القاعدة هستيدين إلى التيروزين مرة أخرى .

$$E + S \rightarrow ES \rightarrow ES_1 \rightarrow EP \rightarrow E + P_1 + P_2$$

والشكل التالى يوضح ميكانيكية عمل إنزيم الكولين إستيريز والتى سبق ذكرها



ميكانيكية عمل إنزيم الكولين إستيريز

العوامل التى تؤثر على نشاط الإنزيمات :

هناك عوامل عديدة تؤثـر علـى معـدل التفـاعلات الإنزيميـة ومكـن أهـم هـذه العوامل ما يلى :

١ – تركيز الإنزيم   ٢ – درجة الحرارة   ٣ – درجة الـ pH

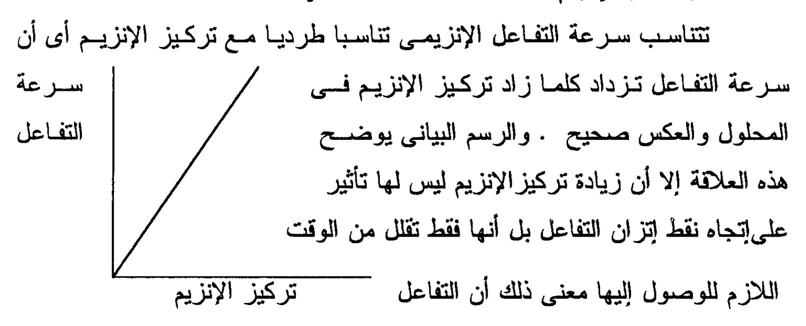
٤ – المرافقات الإنزيمية   ٥ – المنشطات الأيونية

٦ – تركيز المادة المتفاعلة (السبسترات)

٧ – وجود المثبطات الإنزيمة

أولا : تأثير تركيز الإنزيم Enzyme concentration

تتناسـب سـرعة التفـاعل الإنزيمـى تناسبا طرديـا مـع تركـيز الإنزيـم أى أن سـرعة التفـاعل تـزداد كلمـا زاد تركـيز الإنزيـم فـى المحلول والعكس صحيح . والرسم البيانى يوضـح هذه العلاقة إلا أن زيادة تركيز الإنزيم ليس لها تأثير على إتجاه نقط إتزان التفاعل بل أنها فقط تقلل من الوقت اللازم للوصول إليها معنى ذلك أن التفاعل

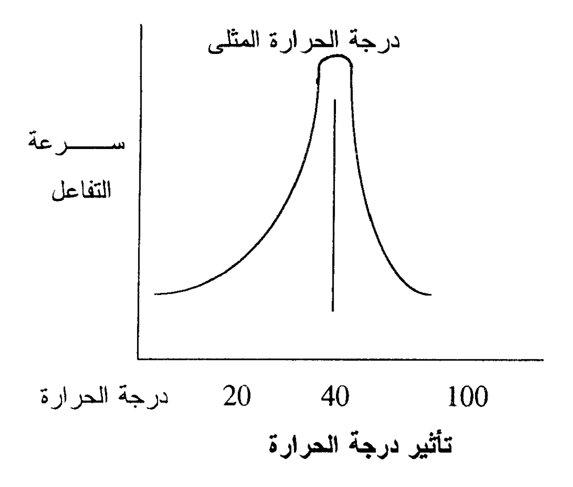


يصل الى نقط الأتزان بكمية قليلـة مـن الأنزيـم لـو أفسـح لـه الوقـت الكـافى مـع بقـاء الظروف مناسبه .

ثانيا : تأثير درجة الحراره Effect of temperature

تزداد سرعة التفاعلات الأنزيميه بارتفاع درجة الحراره حتى تصـل الـى أقصـى حـد عند درجة حراره معينة تسمى بدرجة الحرارة المثلى . Optimum tempe وهـى درجة الحرارة التى عندها يكون نشاط الأنزيم أعلى مايمكن ولكل أنزيم درجة حـرارة

مثلى خاصة به وهى تتراوح بين ٣٧ – ٥٠ حسب نوع كل أنزيم . وأى أرتفاع فى درجة الحراره عن الدرجة المثلى يؤدى الى فقد الأنزيم لنشاطه حتى ينعدم فى النهايه ويصبح غير نشط inactive أوعموما تفقد الأنزيمات نشاطها كلية قبل الوصول الى درجة ٧٠ م . ولو أن هناك بعض الإنزيمات التى تتحمل درجات الحرارة العالية دون ان تفقد نشاطها . فمثلا انزيم الأميليز المتبلور الذى أمكن فصله من بعض أنواع البكتيريا يتحمل التسخين على درجة ٩٠ م لمدة ساعة . ويرجع السبب فى تثبيط نشاط الإنزيم بالحرارة الى حدوث تغير فى التركيب الطبيعى Denaturation نتيجة لكسر بعض الروابط الثانويه والضعيفة فى الجزئ مثل الروابط الأيدروجينية ومايتبع ذلك من تغير فى البناء الثانى والثالث والرابع لجزئ الإنزيم . وتقاوم الإنزيمات درجات الحرارة المنخفضة وتحتفظ بفاعليتها لمدة طويلة . وقد تصبح غير نشطة على درجة الصفر المئوى ولكنها تستعيد نشاطها مرة أحرى برفع درجة الحرارة الى الدرجة المثلى ومن الأمثلة المعطية لذلك إحتفاظ البذور بقدرتها على الإنبات حتى لو عرضت للسقيع لمدة طويلة . وعموما فإ ن الإنزيمات تكون أكثر مقاومة للحرارة فى الحالة الجافة عنها لو كانت فى صورة محلول .



تأثير درجة الحرارة

ثالثا: تأثير تركيز أيون الأيدروجين Effect of pH

بصفة عامة تكون الإنزيمات نشطة فى مدى معين من رقم الحموضة pH وفى معظم الحالات يمكن ملاحظة رقم حموضة أمثل محدد Optimum pH وهى درجة الـ pH التى يحدث عندها أقصى نشاط أنزيمى , ونشاط الإنزيمات يقل تدريجيا لو حدث أى تغيير فى رقم الـ pH عن المثلى زيادة أو نقصانا وتأثير رقم الحموضة على نشاط الإنزيمات يرجع للتغييرات ى حالة التأين فى أجزاء النظام لتغيير رقم الحموضة ويشمل مايلى :

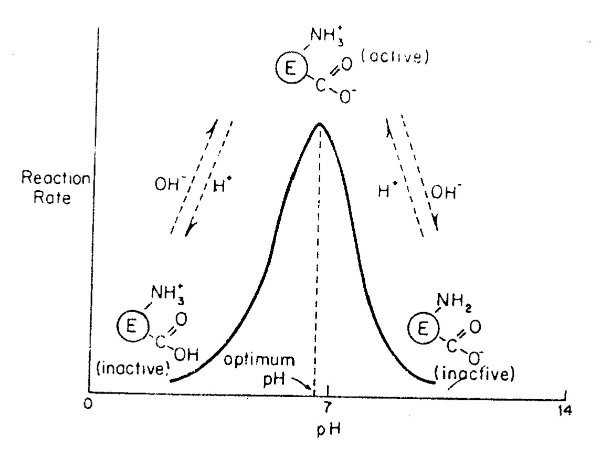
أ - التغير فى درجة تأين المجموعات القابلة للتأين فى المركز النشاط للإنزيم .

ب - التغير فى التركيب التكوينى للإنزيم Conformation نتيجة التغير فى الـ pH

جـ- تأثير الـ pH على المادة المتفاعلة وشحناتها .

د- تأثير الـ pH على قرائن الإ نزيمات والمنشطات

وعند درجة الـ pH المثلى للإنزيم يكون عندها شكل الإنزيم أنسب مايمكن للأرتباط مع السبسترات وأحسن توافقا وعند تغيير الـ pH فى بيئة التفاعل عن المثلى فإن محصلة الشحنات على سطح الإنزيم إما موجبة أوسالبة تختلف ويتبعه نقص فى النشاط الإنزيمى وقد وجد ايضا أن تغير الـ pH عن المثلى سواء بالحامض أو القلوى يقلل من قدرة مقاومة البروتين للترسيب او التجلط لذلك يرسب الإنزيم بسرعة فى الـ pH البعيدة بالزيادة والنقصان عن الدرجة المثلى نظرا لوصول البروتين الإنزيمى الى Iso electric point (I.E.P.) فيرسب ولايتفاعل مع السبسترات . وذلك لحدوث الـ Denaturation للإنزيم سواء نتيجة المعاملة للإنزيم بالقلوى أو بالحمض , ومنحنى تأثير درجة الـpH يأخذ شكل الناقوس كما هو موضح بالشكل التالى :



رابعا : تأثير المرافقات الإنزيمية Effect of Co - enzyme

هناك بعض المركبات العضوية التى يلزم وجودها حتى يحتفظ الإنزيم بنشاطه حيث فصل تلك المركبات من وسط التفاعل الإنزيمى يؤدى الى فقد الإنزيم لنشاطة وعند إضافتها الية مرة أخرى يصبح الإنزيم نشط مرة أخرى . وأغلب هذة المركبات مقاوم للحرارة وينتمى الى النيكلوتيدات البسيطة .

كذلك يمكن تعريف المرافق الإنزيمى بأنة إحدى المواد المتفاعلة التى تدخل التفاعل الإنزيمى وهى تختلف عن المواد اتلمتفاعلة الأخرى فى أنها مرتبطة بقوة أكبر نسبيا مع apoenzymes قبل وبعد حدوث التفاعل وأنها ترجع الى حالتها الأصلية بواسطة تفاعل آخر وبالتالى يمكن استخدامها مرة أخرى ويستمر التفاعل الإنزيمى .

وتدخل المرافقات الإنزيمية فى كثير من تفاعلات الأكسدة والإختزال الحيوية وتدخل الفيتامينات فى تركيب العديد من المرافقات الإنزيمية ومن أمثلتها .

إسم الفيتامين	إسم المرافق الإنزيمى	نوع التفاعل الإنزيمى
فيتامين (B_1)	ثيامين بيروفوسفات (T.P.P.)	نزع CO_2 من الأحماض الألفا كيتونية
ريبوفلافين (B_2)	فلافين أحادى النيكليوتيد (FMN)	تفاعلات الأكسدة والإختزال
	فيلافين-أدينين ثنائى اليكليوتيد(FAD)	تفاعلات الأكسدة والإختزال
نياسين	نيكوتين أمين -أدنين ثنائى النيكليوتيد NAD^+	,, ,, ,,
	نيكوتين أميد ثنائى النيكليوتيد فوسفات $NADP^+$	,, ,, ,,
بيريدوكسين (B_6)	بيريدوكسال فوسفات	نقل مجموعة الأمين من مركب لأخر
حمض البانتوثنيك	المرافق الإنزيمى A (COA - SH)	تفاعلات التمثيل الغذائى التى تحتاج إلى نقل مجاميع الأسيتيل $CH_3-\overset{\overset{O}{\|\|}}{C}-$

ومن ذلك يتضح أهمية الفيتامينات حيث يؤدى نقصها إلى عدم تكوين المرافق الإنزيمية بالكمية المناسبة وبالتالى حدوث إضطرابات فى التفاعلات الحيوية (الإنزيمية) وفى النهاية تظهر العديد من أعراض الأمراض التى يطلق عليها أمراض سوء التغذية .

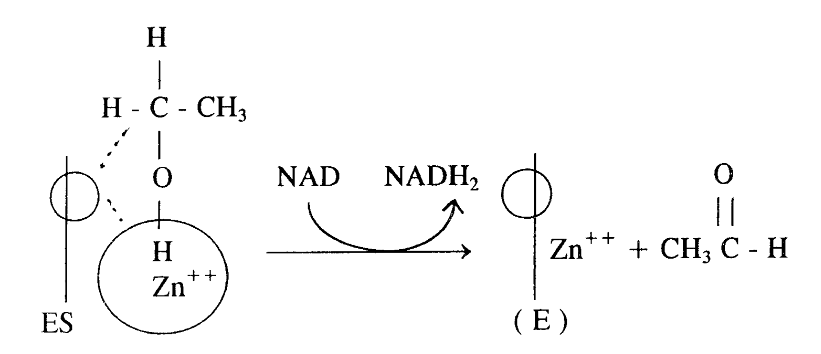
خامسا: تأثير المنشطات Effect of activators

بعض المركبات الغير عضوية كأيونات المعادن مثل Cu^{++}, Fe^{++}, Zn^{++},Ca^{++},Mg^{++} وكذلك الأنيونات الأخرى مثل الكلوريد Cl^-

والسيانيد CN^- وبعض المركبات الأخرى مثل SH- وأشياء أخرى مثل الضوء تعمل كمنشطات للإنزيمات وتعمل على تنشيط التفاعلات الإنزيمية. ويمكن توضيح فعل وتأثير المنشطات على الإنزيمات فى النقاط التالية :

١ - قد تعمل هذه المنشطات على إستحلاب السبسترات إلى الإنزيم كما فى حالة إنزيم الليبيز والذى يحلل الجلسريدات الثلاثية إلى أحماض دهنية وجليسرول وحيث أن الإنزيم ذات طبيعة بروتينية وسطها مائى والجلسريدات وسطها دهنى فيكون تأثير المنشط على المواد الدهنية حيث يعمل على تجميعها حول الإنزيم لزيادة المسطح الإنزيمى لكى يحدث تأثيره.

٢ - تهيئة مركز نشاط الإنزيم للإرتباط مع السبسترات فقد يكون ضمن تركيب الـ Prosthetic group فى الإنزيم مثل الزنك Zn^{++} فى إنزيم الدهيدروجينيز الخاص بتحويل الكحول إلى أسيتالدهيد فوجود الزنك يجعله يرتبط مع كحول الإيثايل كما هو مبين فى الشكل التالى :



٣ - تهيئة السبسترات فى صورة أيونية للإرتباط بالأنزيم كما هو الحال فى إنزيمات التحلل المائى للبروتينات فالإنزيم عليه شحنات والبروتين أيضا عليه شحنات (سبسترات) قد تكون أكبر أو أقل من الشحنات التى على الإنزيم فوجود أيونات مثل الماغنسيوم تلعب كمنشط فى بيئة التفاعل حيث

أنها تحول شحنات السبسترات إلى أحسن صورة للإرتباط بالإنزيم وبالتالى تنشط سرعة التفاعل الإنزيمى :

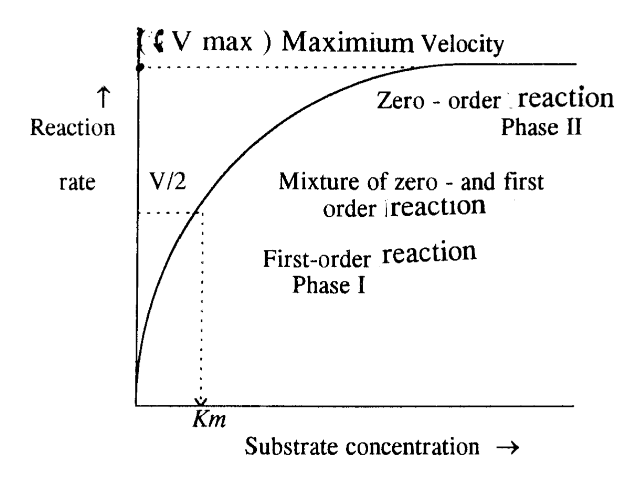
$$\underset{P^-}{Mg^{++}} \longrightarrow P^+ \xrightarrow{E} Product + E$$

٤ - إزالة السموم من وسط التفاعل الإنزيمى مثل إنزيم Urease والذى يثبط بإضافة أيونات المعادن الثقيلة ويمكن إزالة ذلك التأثير بإضافة بعض المنشطات وهى تلغى تأثير هذه المثبطات مثل (SH_2 -) فتعمل كمنشطات للـ Urease وذلك عن طريق الإرتباط مع المثبط .

٥ - تعمل كحامل للإلكترونات فى تفاعلات الأكسدة والإختزال مثل أيونات الحديديك Fe^{3+} فى مركب السيتوكروم والذى تختزل إلى أيونات حديدوز Fe^{++} ومن الجدير بالذكر أن أيونات المعادن تعمل فى التركيزات المنخفضة كأيونات منشطة إلا أن التركيزات العالية تعمل كمثبطات كما أن قد يعمل أيون معين منشط لتفاعل معين – ومن الجانب الأخر يعمل كأيون مثبط فى تفاعل أخر . فمثلا أيون CN^- (HCN) يعمل كمنشط لإنزيمات التحليل المائى للمواد البروتينية بينما يعمل كمثبط على إنزيم الزيميز Zymase وهو الإنزيم الخاص بتحويل الجلوكوز إلى كحول إيثايل وحمض خليك .

سادسا : تأثير تركيز المادة المتفاعلة

عند المحافظة على تركيز ثابت من الإنزيم وتغيير تركيز المادة المتفاعلة مع ثبات كل الظروف فى بيئة التفاعل من درجة حرارة والـ pH ...إلخ فإنه يمكن وصف التغيير فى السرعة الإبتدائية للتفاعل بالمنحنى التالى :



Effect of substrate concentration on reaction rate assuming that enzyme concentration is constant

ويلاحظ أنه عند التركيزات المنخفضة من المادة المتفاعلة يتناسب معدل التفاعل طرديا مع التركيز الإبتدائى للمادة المتفاعلة أى أن التفاعل من الدرجة الأولى First order reaction وبزيادة تركيز المادة المتفاعلة نحصل على السرعة القصوى Maximium velocity (V max) لا تتغير بتغيير التركيز أى يصبح التفاعل من درجة الصفر Zero order reaction بالنسبة للمادة المتفاعلة . وقد لاحظ ميكاليس - مانتن Menten Michaelis أن نشاط الإنزيم يكون كبير جدا . أى أن نشاط الإنزيم يتغير بتغير تركيز المادة المتفاعلة وبزيادة عدد الجزيئات للمادة المتفاعلة يقل نشاط الإنزيم حيث يثبت تقريبا عندما يصل تركيز المادة المتفاعلة فى المحلول إلى درجة التشبع . ويرجع ذلك إلى أن الإنزيم يحتوى على مراكز نشطة active centers ترتبط مع المادة المتفاعلة Substrate وتكون مركب معقد يلى ذلك تحلل هذا المعقد ليعطى ناتج

التفاعل والأنزيم . ونظرا لأن المراكز النشطة بالإنزيم ثابتة فزيادة التركيز حتى درجة التشبع للمواد المتفاعلة نجد أن نشاط الإنزيم يظل ثابت (المرحلة صفر) .

ويمكن التعبير عن هذه العلاقة الرياضية بأن الإنزيم يتحد مع المادة المتفاعلة إتحادا مؤقتا ثم ينفصل ثانية إلى إنزيم ومواد ناتجة .

$$E + S \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} ES \underset{K_4}{\overset{K_3}{\rightleftarrows}} E + P$$

حيث E = الإنزيم ، S = المادة المتفاعلة ، P = المادة الناتجة , k_1 , K_2 , K_3 , K_4 ثوابت لكل تفاعل معين .

وقد عبر ميكاليس عن هذه العلاقة بالمعادلة فى التركيزات المنخضة بالمعادلة التالية:

$$v = \frac{V_{max}\,(S)}{K_m + (S)}$$

حيث أن v = السرعة التى يمكن ملاحظتها فى التفاعل عند تركيز معين من المادة المتفاعلة ويرمز لها (S)

K_m = ثابت ميكاليس ووحداته (مول / لتر) .

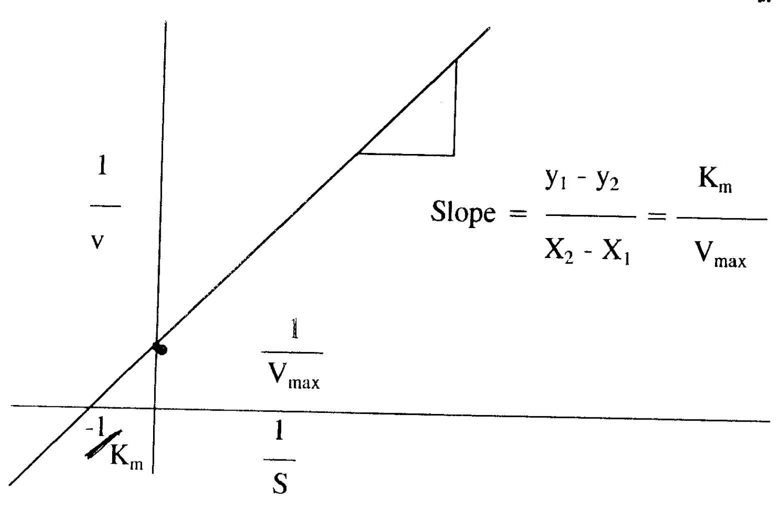
V_{max} = السرعة القصوى عند التشبع بالمادة .

وعند وجود تركيزات مرتفعة من المادة المتفاعلةتكون قيمة S أكبر من K_m ويمكن عندئذ إختصار معادلة ميكاليس – منتن إلى $v = V_{max} = K_3E$ وهذه هى السرعة القصوى للتفاعل الإنزيمى ويكون التفاعل عندئذ من درجة الصفر Zero order بالنسبة للمادة المتفاعلة وعند تساوى المادة المتفاعلة مع ثابت

ميكاليس فإن المعادلة تصبح $v = \frac{V_{max}}{2}$ وهذا هو التعريف الرياضى لثابت ميكاليس كتركيز المادة المتفاعلة الذى يعطى نصف السرعة القصوى للإنزيم .

ومن الجدير بالذكر أن ثابت ميكاليس (K_m) يعبر عـن مـدى جاذبيـة الإنزيـم للمادة المتفاعلـة وهـذه القيمـة مميزة وثابتـة للإنزيـم تحـت الظـروف العاديـة أمـا فـى الحالات المرضية أو abnormal يحدث تغير فى هذه القيمة .

وللحصول على معادلـة الخـط المسـتقيم ترسـم العلاقـة بيـن (1/S) ,(1/v) وبهذه القيم المتحصل عليها يمكن رسم أفضل خط مستقيم يمر بهذه النقط ويكون ميله ($Slope = \frac{K_m}{V_m}$) كما أن نقطة تقاطعه تساوى $\frac{1}{V_{max}}$ وتعرف هذه الطريقة بمنحنى Line weaver - Burk plots . وتفيد هذه الطريقة للتعرف علـى نوع التثبيط عند وجود مثبط ما فى بيئة التفاعل كما سيأتى ذكره عند دراسـة أنـواع التثبيط المختلفة .



سابعا: تأثير المثبطات Effect of inhibitors

يقصد بالمثبطات : المركبات التى تقلل النشاط الإنزيمى - ومثبطات الإنزيمات قد تكون عكسية reversible أو غير عكسية Irreversible والمثبطات العكسية هى التى يستعيد الإنزيم نشاطه بزوالها (لعملية الـ Dialysis مثلا) وفيها يصل النظام بسرعة إلى حالة إتزان وتتوقف درجة التثبيط على تركيز المثبط حيث أنه فى هذه الحالة يرتبط المثبط مع الإنزيم ويتكون معقد قابل للتحلل ($E + I \rightarrow EI$) أما فى حالة المثبطات الغير عكسية فإن الإنزيم يتحد مع المثبط ويعطى مركب غير متحلل ($E + I \rightarrow EI$) ويكون التثبيط العكسى متزايدا ويصبح التثبيط كاملا فى النهاية . ويمكن للمثبط أن يتحد مع الإنزيم بأحد الطرق الأربعة التالية :

١ - **Isosteric** : يتحد كل من المثبط والمادة المتفعالة بنفس المكان على الإنزيم وحيث أن الإنزيم فى أى لحظة يكون متحدا إما بجزئ المادة المتفاعلة أو بجزئ المثبط فقط فإن جزيئات المادة المتفاعلة تتنافس مع جزيئات المثبط على مكان الإتحاد ونحصل على تثبيط يطلق عليه تثبيط متنافس Competitive inhibition .

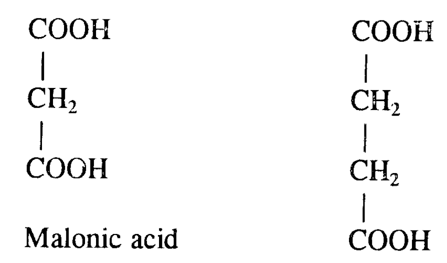
٢ - **التثبيط المتراكب أو المتداخل : Overlap inhibition** : وفيه توجد نقطة أو أكثر من نقاط إتحاد الإنزيم متماثلة لكل من المادة المتفاعلة والمثبط ونحصل أيضا فى هذه الحالة على تثبيط بالتنافس .

٣ - **تثبيط غير متراكب : non - overlap inhibition** : وفيه المثبط يؤثر على السرعة عن طريق إحداث تغير فى التركيب التكوينى .

٤ - **تثبيط غير وضعى : Allosteric inhibition** : يتحد المثبط بمكان أخر غير مكان إتحاد الإنزيم بالمادة المتفاعلة ولكن بإتحاده بالإنزيم قد يحدث نوع من التثبيط .

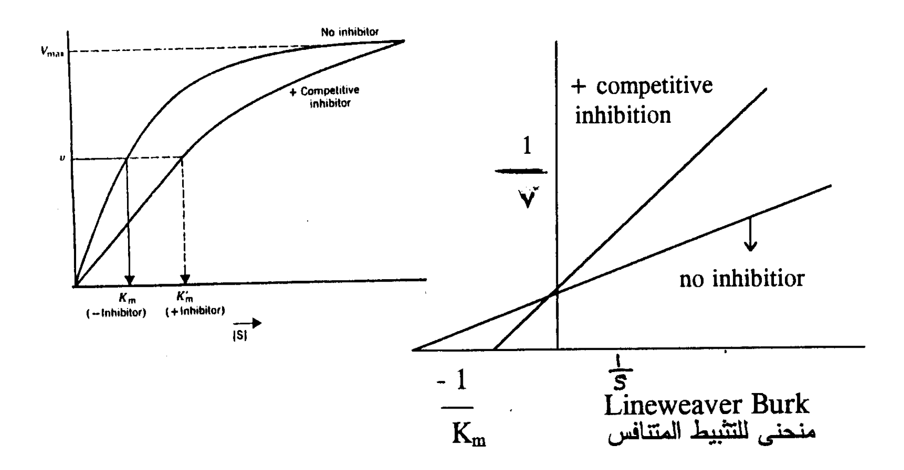
وبناء على ما تقدم يمكن تقسيم المثبطات إلى الأقسام التالية:

<u>١ - التثبيط بالتنافس :</u> Competitive inhibition : يطلق إصطلاح التثبيط المتنافس على الحالات التى يكون فيها المادة المثبطة مشابهه فى التركيب للمادة المتفاعلة وتتنافس معها على المركز النشط للإنزيم مما يؤدى إلى زيادة تركيز المادة المتفاعلة اللازم للحصول على نصف سرعة السرعة القصوى للإنزيم أى لزيادة قيمة ثابت ميكاليس K_m وفى وجود تركيز ثابت من المثبط يؤدى زيادة تركيز المادة المتفاعلة إلى تقليل أثر المثبط بحيث تكون السرعة القصوى ثابتة فى وجود أو غياب المثبط بالتنافس . ومن الأمثلة الشائعة فى هذا النوع هو تثبيط إنزيم سكسنيك ديهيدروجينيز Succinic dehydrogenase بواسطة حامض المالونك حيث لا يمكن للإنزيم التمييز بين هاتين المادتين



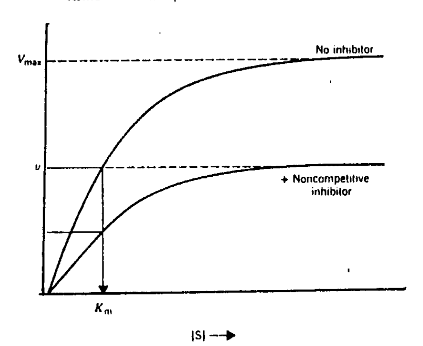
Succinic acid

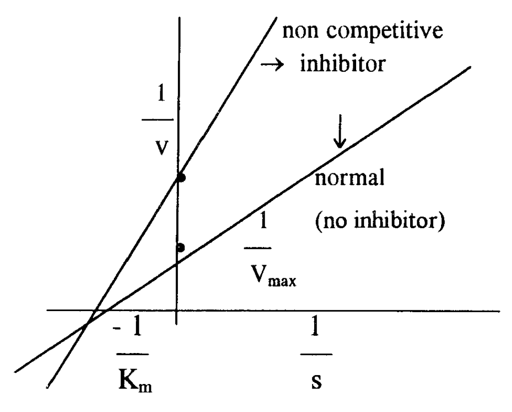
ويطلق على النوع السابق شرحه التثبيط بالتنافس الكامل <u>Fully competitive inhibition</u> وذلك بالمقارنة بالتثبيط بالتنافس الجزئى <u>Partially competative inhibition</u> وفى النوع الثانى يتحد المثبط بمكان أخر على الإنزيم بخلاف مركز النشاط ولكنه قريب منه بما يكفى للتأثير على جاذبية الإنزيم للمادة المتفاعلة . ويلاحظ فى هذا النوع من التثبيط أن مقدار K_m تتأثر بينما لا تتأثر السرعة القصوى للتفاعل الإنزيمى V_{max} ويمكن توضيح ذلك بالرسومات التالية :



٢ - التثبيط الغير متنافس : non competative inhibition

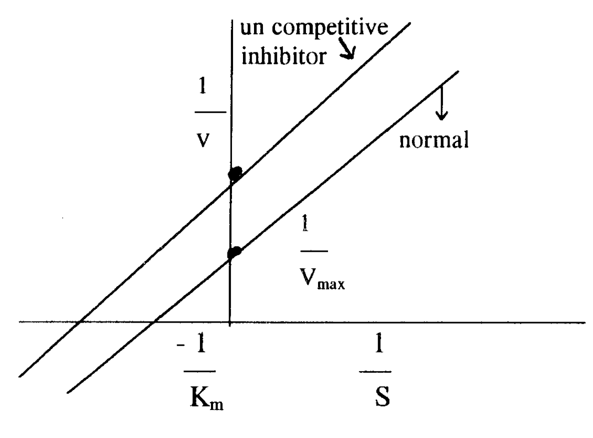
يطلق هذا الإصطلاح على الحالات التى لا يؤثر فيها المثبط على قيمة ثابت ميكاليس K_m ولكن يؤثر على السرعة القصوى V_{max} وفى أبسط الحالات لهذا النوع من التثبيط هو تكوين معقد الإنزيم والمثبط والمادة المتفاعلة (E - S - I) ولا يتحلل هذا المركب ويكون التثبيط هنا راجعا إلى خفض التركيز الفعال للإنزيم ومثال هذا النوع هو تثبيط إنويم الأرجينيز Arginase بواسطة الأحماض الأمينية الأحادية الأمين وكذلك فى كثير من الأحيان يكون التثبيط بأيونات المعادن من هذا النوع . والشكل الأتى يوضح تأثير المثبط الغير متنافس على قيم K_m ، V_{max}





Lineweaver and Burk plots
منحنى للتثبيط الغير متنافس

Uncompetative inhibition: وفى هذه الحالة تتغير قيمة كل من , V_{max} ، K_m والمنحنى الذى نحصل عليه هو منحنى خطى موازى للمنحنى الطبيعى (فى حالة Lineweaver Burk) ويلاحظ من المنحنى أن قيمة K_m تزداد وقيمة V تقل عن القيم الأصلية .



Uncompetative التثبيط

الباب الخامس

الفيتامينات Vitamins

يمكن تعريف الفيتامينات على أنها المركبات العضوية التى يحتاجها الكائن الحى بكميات بسيطة . ويجب أن يحصل عليها من الغذاء وذلك لأنه لا يستطيع تخليقها وللفيتامينات أهمية كبيرة فى حفظ وإستمرار الوظائف الفسيولوجية للكائن الحى بصورة طبيعية . وأى نقص فيها يؤدى إلى إختلال وإضطرابات العمليات الحيوية المختلفة وبالتالى ظهور أعراض الكثير من الأمراض والتى تسمى بأمراض سوء التغذية (نتيجة نقص الفيتامينات فى الغذاء)

وتقسم الفيتامينات حسب قابليتها للذوبان إلى :

١ - فيتامينات قابلة للذوبان فى الماء water soluble vit ومنها فيتامين C,B

٢ - فيتامينات قابلة للذوبان فى الدهون والمذيبات العضوية fat soluble مثل مجموعة A, D, E, K .

أولا : الفيتامينات الذائبة فى الماء Water soluble vitamins

سنتناول فى الدراسة التالية بعض الفيتامينات الذائبة فى الماء .

١ - حامض الأسكوربيك : L - ascorbic acid (Vitamin C)

يوجد هذا الفيتامين فى صورتين إحدهما مختزلة والأخرى مؤكسدة كما يلى:

```
O = C ─┐                        O = C ─┐
HO - C  │         -2H           O = C  │
HO - C  O        ──→            O = C  O
 H - C ─┘                        H - C ─┘
HO - C - H                      HO - C - H
     CH2OH                           CH2OH
```

L - ascorbic acid   L - dehydro - ascorbic acid

<u>مصادره:</u>

الموالح – الخضروات مثل الطماطم والفلفل الأخضر والكرنب والبطاطس ويلاحظ أن الخضروات الجافة تفقد قيمتها الغذائية من ناحية Vit.C نظرا لسهولة أكسدة هذا الفيتامين فى الهواء الجوى إلى الصورة الغير فعالة .

<u>دوره الحيوى :</u>

١ – له أهمية فى تكوين العظام وحفظ الأسنان حتى لا تتآكل وكذلك النمو .

٢ – نقصه يؤدى إلى الإصابة بمرض الإسقربوط (تقرح اللثة وتصبح إسفنجية مع حدوث نزيف فى مواضع القرحة وتورم المفاصل .

٣ – يدخل فى تفاعلات الأكسدة والإختزال الحيوية .

٢ – فيتامين (B) المركب

مجموعة فيتامينات "B" المركب عبارة مجموعة من العوامل الغذائية القابلة للذوبان فى الماء ومرتبطة مع بعضها لحد ما من حيث المصادر الطبيعية – ويطلق عليها مجموعة B - Complex .

فيتامين ب، *Thiamine (Vitamin B_1)*

يتكون الفيتامين من إتحاد حلقتين إحداهما نيتروجينية من نوع البريميدين والثانية تحتوى على الكبريت (حلقة السيازول) يتصلا مع بعضهما برابطة ميثيلية وهو من الفيتامينات الذائبة فى الماء - ويوجد فى الطبيعة إما حرا أو يرتبط مع الفوسفات مكونا إنزيم الكربوكسيليز Carboxylase أو على هيئة بيروفوسفات المغنسيوم البروتينى وهذان الأخيران موجودان فى المملكة الحيوانية .

$$R-CH_2-CH_2OH + ATP \xrightarrow[\text{Enzyme}]{Mg^{++}} R-CH_2-CH_2-O-\underset{OH}{\overset{O}{\overset{||}{P}}}-O-\underset{OH}{\overset{O}{\overset{||}{P}}}-OH + AMP$$

thiamine thiamine pyrophosphate (cocarboxlase)

NH₂ CH₃ O O

CH_2-N^+ $CH_2\,CH_2-O-\overset{O}{\overset{||}{P}}-O-\overset{O}{\overset{||}{P}}-OH$

N S O^- OH

CH_3 N H H

thiamine pyrophosphate (cocarboxlase)

<u>مصادره</u> : يوجد فى الكبد والكليه وفى الكثير من النباتات مثل الفول والعدس ورجيع الكون وهناك بعض انواع الخميرة التى تسنطيع تخليقة داخل جسمها .

<u>وظائفه</u> :

١ - يدخل فى تركيب المرافق الإنزيمى ثيامين بيرو فوسفات الذى يعاون الإنزيمات الخاصه بنزع CO_2 من الأحماض الألفا كيتونية .

٢- يؤثر فيتامين B_1 على تكوين استيل كولين الذى لة علاقه بالنبضات العصبيه .

٣- لفيتامين B_1 علاقه بتنظيم العمليات الحيويه للمواد الكربوهيدراتيه والليبيدات .

فيتامين ب٢ (Vitamin B_2)

1` H H H 5`
H_2C - C - C - C - CH_2OH
OH OH OH
7 8 1
CH_3 N N 2
9 O
CH_3 10 NH
6 5 N 4 3
O

Riboflavin
6,7 - dimethyl - 9 (D-1` - ribtyl) - isoalloxazine

ويعرف أيضا بالريبوفلافين riboflavin وذلك لإحتوائه على سكر الريبوز - كما يسمى أيضا باللاكتوفلافين lactoflavin وذلك لإكتشافه فى أول الأمر من اللبن وهو موجود فى الطبيعه فى حاله حره أومتجدا مع البروتينات مكونا كوانزيم (FMN and FAD) .

مصادره:

تعتبر خميرة البيره من أحسن المصادر ويليه الكبد الذى يحتوى على ٢ - ٣,٥ مجم ثم خلاصة اللحم وتحتوى من ١- ٢,٥ مجم وكذلك تحتوى الكلى على ١ - ٢ مجم أما اللبن فيحتوى على ٠,٠٦ مجم كما أنه موجود فى كل الخضروات وفى اللحوم وفى الأسماك والبيض .

دوره الحيوى ووظائفه:

١ – يدخل هذا الفيتامين فى تركيب المعاونات الإنزيميه (FMN & FAD) وهى مهمة فى تفاعلات الأكسده والأختزال الحيويه.

٢ – ويؤدى نقصه إلى ضعف النمو وقلة إنتاج البيض فى الطيور وإلى ظهور إحمرار وتشقق بجوانب الشفتين فى الإنسان مع خشونة الجلد وإحمرار العين .

حمض البانتوثنيك Pantothenic acid

تركيبه :

$$HOOC - CH_2 - CH_2 - \underset{|}{\overset{H}{N}} - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - \overset{OH}{\overset{|}{CH}} - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_2OH$$

B - alanine　　2,4 dihydroxy , 3,3 dimethyl butric acid

يتركب من إتحاد الحامضين السابقين بواسطة رابطة ببتيدية والحامض زيتى القوام أصفر اللون يذوب فى الماء وحمض الخليك ولا يذوب فى مذيبات الدهون .

مصادره :

الخميرة والكبد والكلى والقلب والطحال والبيض والقمح واللبن والفول السودانى وبكتريا الأمعاء تستطيع تكوينه .

والخضروات والفاكهة فقيرة فى محتواها من الفيتامين .

وظائفه :

١ – يدخل هذا الفيتامين فى تكوين المرافق الإنزيمى CO_4 الذى يحتاج إليه فى التفاعلات الحيوية الخاصة بنقل مجاميع الأسيتايل ($CH_3 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} -$) وفى التخليق الحيوى للأحماض الدهنية وكذلك خلال أكسدة السكريات .

٢ – نقصه يسبب إصابة الكتاكيت بالإلتهابات الجلدية .

البيريدوكسين ($Vit.\ B_6$)

ويوجد ٣ صور لهذا الفيتامين لها نفس القدرة والقيمة الحيوية وهى

Pyridoxal　　(Pyriodoxine)　　pyridoxamine

2 methyl 3 hydroxy 4 , 5 dihdroxy
methyl pyridine

وهى بللورات عديمة اللون تذوب فى الماء وتقاوم الحرارة والقلويات ولكنه حساس للضوء .

مصادره : الأسماك – الحبوب – البيض – الخميرة – الكبد

وظائفه :

١ – المشتق الفوسفاتى لهذا الفيتامين يعمل كمرافق إنزيمى للتفاعلات الخاصة ينقل مجموعة الأمين من مركب إلى أخر .

٢ – يقاوم الإلتهابات الجلدية ونقصه يؤدى إلى إرتفاع حمض اليوريك فى دم بعض الحيوانات .

البيوتين Biotin

يتكون الفيتامين من إندماج حلقة ثيوفين thiophene مع أميرازول ويتصل بسلسة جانبية من حامض ألفالريك

O
||
C
HN NH
HC — CH
H
H_2C C
S $(CH_2)_4COOH$

Biotin

O
||
C
HN NH
HC — CH
H
H_2C C
O $(CH_2)_4COOH$

Oxybiotin

مصادره :

أغنى المصادر هى الكبد وخميرة البيرة ويحتوى الفول السودانى والشيكولاتة والبيض على كميات كبيرة - كما أن الإحتياجات اليومية أقل من الفيتامينات الأخرى ويكفى الإنسان ١٠ ميكروجرام فى اليوم .

وظائفه الحيوية :

١ - يقوم هذا الفيتامين بدور رئيسى فى عمليات إضافة مجموعة ثانى أكسيد الكربون فى المركبات الحيوية .

٢ - الصورة الفعالة للفيتامين فى biocytin حيث يرتبط مع حامض أمينى ليسين الخاص ببروتين معين وبذلك يسمى الفيتامين بعد إرتباطة مع البيوتين الخاص Biotinyl carboxyl carrier protein (BCCP) حيث يعمل على حمل مجموعة ثانى أكسيد الكربون ثم إعادة زرعها فى المركبات الأخرى وذلك مع إنزيم الكربوكسيليز .

حمض الفوليك Folic acid

يتركب جزئ الفوليك من نواة Benzoyl وحامض جلوتـاميك Glutamic acid ويمتاز تركيبه بوجود مركـب Xanthopterin وحـامض بـارامينوبنزويك وجلوتاميك .

H_2N N N
1 8
C2 C 7 C- H
O COOH
6
|| H |
N3 C C-CH_2-NH- -C- N- C-CH_2CH_2COOH
4 5 9 10
C N
|
OH

P troylglutamic acid (PGA)

Folic acid

H_2N N N
C C C- H
N C C- CH_2 - NH- - COOH
C N
|
OH

Pteroic acid

مصادره :

ينتشر فى أوراق النباتات وخصوصا السبانخ - الخميرة - الكبد - الكلى .

وظائفه الحيوية :

١ - ضرورى فى تكوين الهيموجلوبين ويعتبر عامل ضد فقر الدم كمـا أن نقصـه يؤدى إلى نقص النمو وأنيميا كرات الدم البيضاء .

٢ - يلعب دورا هاما فى بناء مركبات الـ Purines والثيمين Thymine وهو ضرورى لحياة الإنسان ويؤدى نقصه إلى الأنيما الشديدة وقلة النوم .

حامض نيكوتنيك (Nicotinic acid (Niacin

يعرف بإسم النيكوتين أميد Nicotin amide أو النياسين Niacin أو p-factor أو الفيتامين الواقى من البلاجرا وهو مشتق من حلقة البيريدين كما هو واضح من الرموز التالية :

Niacinamide (nicotinamide) — $CONH_2$, N

Niacin (nicotinic acid) — COOH, N

6 - Pyridone - N -methyl nicotinamide — $CONH_2$, O, N, CH_3

[Niacin and related derivatives]

مصادره : حبوب القمح - حبوب الذرة - الكبد - الكلاوى - الخميرة .

وظائفه الحيوية :

١ - يدخل حمض النيكوتينيك فى عمليات الأكسدة الحيوية حيث أنه فى تكوينه المعونات الإنزيمية (NAD) CO_I والمعاون الإنزيمى CO_{II} (NADP) وهما ضروريان فى عمليات التمثيل الغذائى للكربوهيدرات فى الجسم .

٢ - يؤدى نقص هذا الفيتامين إلى ظهور أعراض مرض البلاجرا .

فيتامين B_{12} (Cyano cobalamin)

فيتـامين B_{12} يطلـق عليـه Cyano cobalamin ويتكـون كيميائيـا مـن بورفورين مرتبط مع نيكلوتيد ويحتوى البورفورين على ذرة كوبالت ومجموعة سيانو ويحتـوى النيكلوتيـد علـى قـاعدة أزوتيـة مـن البيوريـن Dimethyl - 6 , 5 Benzimidazol والجزئ الباقى بعد فصل مجموعة السيانو – هى كوبالأمين بينمـا الجزء المتبقى من الفيتامين بعـد فصـل مجموعـة سيانو والقـاعدة الأزوتيـة للنيكلوتيـد تسمى كوباميد .

مصادره :

كبد – كلاوى – الخميرة – البيض

وظائفه ودوره الحيوى :

١ – فيتامين B_{12} مضاد للأنيميا الخبيثة .

٢ – يعمل عمل كبير فـى تكويـن البيوريـن Purines والبيريميدين Pyrimidine وكذلك فى تكوين الأحماض ميثايونين Methionine وسيرين Serine .

ثانيا : الفيتامينات الذائبة فى الدهون Fat soluble vitamins

توجد بعض هذه الفيتامينات كمواد مصاحبة للدهـون ضمـن الدهـون المشـتقة Derived lipids ، والجـدول التـالى يوضـح الـتركيب الكيمـاوى لبعـض هـذه الفيتامينات ومصادرها وأهميتها البيولوجية .

Some fat soluble vitamins

Vitamin	Main sources	Biological role
Vitamin A (retinol)	Fish liver, vegetables, dairy produce	Lack of vitamin A in the diet causes deficient night vision and eventually blindness. The vitamin is also needed for the maintenance of a healthy epithelium and the normal formation of bones and teeth.
Vitamin D_3 (cholecalciferol)	Fish liver, dairy products	Vitamin D is needed for normal calcium absorption in the gut and the formation of bone from calcium phosphate. Lack of the vitamin causes ricketts in children.
Vitamin E (α-tocopherol)	Cereals, green plants	The tocopherols are needed in animals other than man for normal reproduction. They probably act as antioxidants to protect cell constituents from oxidation.
Vitamin K_1 (phylloquinone)	Green vegetables	Several forms of vitamin K are known which appear to be required for normal blood coagulation. A deficiency of this vitamin causes an increase in the clotting time of the blood.

